

TNO-rapport
PML 1997-A5

Kenmerken van adembeschermingsmiddelen Deel 1: Eenvoudige correlatie voor schatting van de gebruiksduur

TNO Prins Maurits Laboratorium

Lange Kleiweg 137
Postbus 45
2280 AA Rijswijk

Telefoon 015 284 28 42
Fax 015 284 39 63

Datum
juni 1997

Auteur(s)
Dr. ir. E.P.J. Mallens
Dr. ir. A.E. Duisterwinkel
Ing. H. Dankers

Rubricering
Vastgesteld door : G.M. Swenker
Vastgesteld d.d. : 26 mei 1997
(deze rubricering wijzigt niet)

Titel : Ongerubriceerd
Managementuittreksel : Ongerubriceerd
Samenvatting : Ongerubriceerd
Rapporttekst : Ongerubriceerd
Bijlagen A - F : Ongerubriceerd

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
kopie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook, zonder voorafgaande
toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
Algemene Voorwaarden voor Onder-
zoeksopdrachten aan TNO, dan wel
de betreffende terzake tussen de
partijen gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het
TNO-rapport aan direct belang-
hebbenden is toegestaan.

Exemplaar nr. : 11
Oplage : 22
Aantal pagina's : 40 (incl. bijlagen,
excl. RDP & distributielijst)
Aantal bijlagen : 6

DING QUALITY INSPECTED 2

© 1997 TNO

DISTRIBUTION STATEMENT A

Approved for public release;
Distribution Unlimited

19970716 158

TNO Prins Maurits Laboratorium is onderdeel
van de hoofdgroep TNO Defensieonderzoek
waartoe verder behoren:

TNO Fysisch en Elektronisch Laboratorium
TNO Technische Menskunde



Nederlandse Organisatie voor toegepast-
natuurwetenschappelijk onderzoek TNO

Managementuittreksel

Titel : Kenmerken van adembeschermingsmiddelen
Deel 1: Eenvoudige correlatie voor schatting van de gebruiksduur
Auteur(s) : Dr. ir. E.P.J. Mallens, Dr. ir. A.E. Duisterwinkel en
Ing. H. Dankers
Datum : juni 1997
Opdrachtnr. : A95KL430
Rapportnr. : PML 1997-A5

Het meerjarig project 'Kenmerken van adembeschermingsmiddelen' (opdracht A95KL430) is in het leven geroepen om actieve koolfilters binnen de Koninklijke Landmacht (KL) waar mogelijk te verbeteren en de beperkingen tijdens gebruik beter te leren kennen. Met name is het de bedoeling om in die situaties waarin de grenzen van de toepassing bereikt worden, over een methodiek te beschikken die aangeeft hoe lang of in welke situatie een actieve koolfilter bruikbaar is. Daarbij wordt de aandacht gericht op de uiteenlopende typen filters voor individuele protectiedoeleinden die bij de KL in gebruik zijn. De overeenkomstige eigenschappen van collectieve ademprotectiemiddelen worden onder een soortgelijke A-opdracht van DOPKLu bestudeerd.

Doelstelling van dit project is het opzetten van een methodiek, waarmee kan worden vastgesteld of onder gegeven condities van dreiging door gasvormige componenten van relatief hoge vluchtigheid, actieve koolfilters een betekenisvolle bescherming bieden. Het gegeven dat onder ongunstige omgevingscondities, zoals een hoge temperatuur of hoge relatieve vochtigheid, de afvangst van gasvormige componenten verslechtert wordt ook meegenomen. In dit eerste rapport wordt beschreven in hoeverre een eenvoudige rekenmethode om de nuttige afvangst van een filter af te schatten, bruikbaar zou zijn.

Experimenteel bepaalde doorbraaktijden voor de componenten tetra en chloorbenzeen op twee verschillende actieve kolen bij een temperatuur van 295 K, uit literatuurgegevens, en toluen, aceton en freon-12 op één actieve koolstof bij 301 K, uit eigen experimenten, zijn vergeleken met berekende waarden, op basis van een correlatie in een beperkt geldigheidsgebied. Uit de resultaten wordt geconcludeerd dat berekening van de zogenaamde 1% doorbraaktijd mogelijk is met een relatieve fout van 15% ten opzichte van de experimenteel bepaalde waarde.

Een belangrijke parameter voor de berekening van de doorbraaktijd is de waarde van de zogenaamde overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt. In dit rapport wordt een aangepaste correlatie voor berekening van de 'overall' adsorptiesnelheidscoëfficiënt voorgesteld, die in principe rekening houdt met variatie in de deeltjesdiameter van de actieve koolstof, in tegenstelling tot een in de literatuur gepresenteerde correlatie. Echter, niet voldoende experimentele gegevens bij verschillende deeltjesgrootte zijn beschikbaar om deze correlatie te valideren.

De in dit rapport gepresenteerde correlatie voor de berekening van de doorbraaktijd is geldig voor de condities waarbij de actieve koolfilters, toegepast in de praktijk, bedreven worden, mits voldoende uitgangsgegevens bekend zijn over het adsorptief en het filter. In het geval van zeer vluchtige componenten kan de fout in de berekende waarde van de doorbraaktijd sterk toenemen. Tevens is een voorwaarde dat de actieve kool en de daarover geleide lucht droog zijn. Deze beperkende voorwaarden tasten echter te zeer het realiteitsgehalte aan om in voldoende situaties een bevredigende uitspraak over de afvangstduur te kunnen doen. Een modificatie van de in dit rapport beschreven methode is mogelijk, maar biedt toch onvoldoende resultaat. Daarom wordt ervoor gekozen in het vervolg van het project een meer rigoreuze benadering te volgen, die uitgaat van een geavanceerd adsorptieprocesmodel dat op het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) in ontwikkeling is.

Een inventarisatie van de filtersystemen voor individuele protectiedoeleinden in gebruik binnen de KL is gemaakt in bijlage F. Nog niet alle informatie was op het moment van schrijven van dit rapport beschikbaar, maar wordt aangevuld in een volgende rapportage.

Samenvatting

Doelstelling van dit project is het opzetten van een methodiek, waarmee kan worden vastgesteld of onder gegeven condities van dreiging door gasvormige componenten van relatief hoge vluchtigheid, actieve koolfilters een betekenisvolle bescherming bieden. In dit rapport wordt beschreven in hoeverre een eenvoudige rekenmethode om de nuttige afvangst van een filter af te schatten, bruikbaar zou zijn. Uit vergelijking van berekende en experimenteel bepaalde waarden is geconcludeerd dat berekening van de zogenaamde 1% doorbraaktijd mogelijk is met een relatieve fout van 15%. Deze correlatie is geldig voor de condities waarbij de actieve koolfilters, die in de praktijk in gebruik zijn, bedreven worden. In het geval van zeer vluchtige componenten kan de fout in de berekende waarde van de doorbraaktijd echter sterk toenemen. Tevens is een voorwaarde dat de actieve kool en de daarover geleide lucht droog zijn. Deze beperkende voorwaarden tasten te zeer het realiteitsgehalte aan om in voldoende situaties een bevredigende uitspraak voor de afvangstduur te kunnen doen. Een modificatie van de in dit rapport beschreven methode is mogelijk, maar biedt toch onvoldoende resultaat. Daarom wordt er in het vervolg van het project voor gekozen een meer rigoreuze benadering te volgen, die uitgaat van een geavanceerd adsorptieprocesmodel dat op het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) in ontwikkeling is.

Inhoud

Managementuittreksel	2
Samenvatting	4
1 Inleiding	6
2 Correlatie voor de voorspelling van doorbraaktijden van chemische verbindingen in koolstofbedden	8
3 Symbolenlijst	22
4 Referenties	24
5 Dankwoord	25
6 Ondertekening	25
Bijlagen:	
A Theoretische benadering voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt	
B Axiale dispersie	
C Schatting van de opwarming van het gas in een actief koolbed door de adsorptiewarmte	
D Resultaten van Stöckli [8] vergeleken met voorspellingen	
E In vorige projecten verkregen meetresultaten van het TNO-PML	
F Verzamelde gegevens van de filtersystemen gebruikt binnen de KL voor collectieve protectiedoeleinden	

1 Inleiding

Het meerjarig project 'Kenmerken van Adembeschermingsmiddelen' (opdracht A95KL430) is in het leven geroepen om actieve koolfilters binnen de Koninklijke Landmacht (KL) waar mogelijk te verbeteren en de beperkingen tijdens gebruik beter te leren kennen. Met name is het de bedoeling om in die situaties waarin de grenzen van de toepassing bereikt worden, over een methodiek te beschikken die aangeeft hoe lang of waar een actieve koolfilter bruikbaar is. Daarbij wordt de aandacht gericht op de uiteenlopende typen filters voor individuele protectiedoel-einden die bij de KL in gebruik zijn. De overeenkomstige eigenschappen van collectieve ademprotectiemiddelen worden onder een soortgelijke A-opdracht van DOPKLu bestudeerd.

Tot op dit moment zijn actieve koolfilters de enige vorm van luchtzuivering tegen gasvormige C-agentia die in militaire toepassingen bestaat. Aan alternatieve methodieken wordt in defensiekringen in verschillende landen op het niveau van onderzoek en ontwikkeling aandacht besteed, doch zij zijn nog niet ingevoerd. Op het TNO Prins Maurits Laboratorium (TNO-PML) worden de ontwikkelingen in deze onder een parallelle A-opdracht (A95KLu403; Luchtzuivering) gevolgd. Als deel van het achtergrondonderzoek worden bovendien de mogelijke merites van één potentieel alternatief, i.c. membraantechnologie, experimenteel bestudeerd. Ofschoon in het algemeen de toepassing van actieve koolfilters zeker doelmatig is, is de protectie die ervan verwacht kan worden in enkele opzichten beperkt. De adsorptiecapaciteit is gelimiteerd en zeer vluchtige componenten worden minder snel en slechts zwak afgevangen. Zulke componenten kunnen van verschillende oorsprong zijn. Op de eerste plaats zijn er Toxische Industriële Componenten (TIC), die niet bedoeld zijn om als C-agens dienst te doen maar wel opzettelijk als zodanig kunnen worden aangewend dan wel als neveneffect bij conventionele schade aan opslag, een groot risico kunnen vormen. Binnen een opdracht van de DMKL besteedt het TNO-PML aandacht aan deze TIC's, met name aan de zeer laag kokende anorganische chemicaliën, die door middel van chemisorptie kunnen worden afgevangen. De verbindingen die door middel van fysisorptie nog redelijk goed uit lucht kunnen worden verwijderd, worden in ieder geval wel in de huidige opdracht meegenomen. Hiernaast valt niet uit te sluiten dat er componenten bestaan die als zogenaamde 'maskerbreker' kunnen fungeren; zulke gasvormige stoffen bezitten per definitie een zodanige combinatie van toxiciteit en vluchtigheid dat zij het beschermingsmechanisme van actieve koolfilters omzeilen. Binnen de doelstelling van dit project wordt voor de uiteenlopende typen actieve koolfilters een methodiek opgezet, waarmee kan worden vastgesteld of onder gegeven condities van dreiging door gasvormige componenten van relatief hoge vluchtigheid, actieve koolfilters een betekenisvolle bescherming bieden. Het gegeven dat onder ongunstige omgevingscondities, zoals een hoge temperatuur of hoge relatieve vochtigheid, de werking van het actieve koolfilter aanzienlijk kan verslechteren, wordt ook meegenomen.

In dit eerste rapport wordt beschreven in hoeverre een eenvoudige voorspellingsmethode om de nuttige afvangstijd van een filter af te schatten, bruikbaar zou zijn. Omdat zal blijken dat deze voorspellingen onvoldoende betrouwbaar zijn, is het nodig over betere methoden te beschikken. Een modificatie van genoemde methode is mogelijk maar biedt toch onvoldoende resultaat. Daarom wordt ervoor gekozen, zoals zal blijken, een meer rigoureuze benadering te volgen, die uitgaat van een geavanceerd adsorptieprocesmodel dat op het TNO-PML in ontwikkeling is.

2 Correlatie voor de voorspelling van doorbraaktijden van chemische verbindingen in koolstofbedden

Inleiding

Het dynamische adsorptieproces zoals dat optreedt in het actieve koolbed van een gasmasker of een filterinstallatie is een complex proces, dat bestaat uit een groot aantal deelstappen. Verschillende onderdelen van het proces kunnen de totale snelheid van het proces beïnvloeden en daarmee de zogenaamde doorbraaktijd van een adsorptief voor een bepaald koolbed bepalen. De doorbraaktijd is gedefinieerd als de tijdsduur waarin de te verwijderen chemische verbinding in de gezuiverde lucht een maximaal toelaatbare concentratie heeft bereikt. In de researchgroep Adembescherming en Luchtzuivering, Divisie Toxische Stoffen van TNO-PML, zijn reeds lange tijd complexe modellen in ontwikkeling voor de beschrijving van het adsorptieproces. De ontwikkeling van dergelijke modellen is het onderwerp van het promotie-onderzoek van een AIO [1], die momenteel door TNO-PML gefinancierd wordt met een bijdrage van Blücher GmbH. Voor deze modellen zijn nauwkeurige ingangsgegevens nodig, onder andere voor wat betreft concentratie van het adsorptief, temperatuur en relatieve luchtvochtigheid. Deze gegevens zijn niet altijd voldoende nauwkeurig bekend en in geval van een plotselinge dreiging is mogelijk niet voldoende tijd beschikbaar voor een nauwkeurige berekening. Tenslotte zijn voor een eerste screening van mogelijke adsorbentia of penetrantia voor een bepaald filter of proces empirische benaderingen van de doorbraaktijd voldoende. Om bovengenoemde redenen is een in de literatuur beschreven eenvoudige empirische correlatie voor de voorspelling van de doorbraaktijd enigszins uitgebreid. Dit model wordt hieronder beschreven en getoetst aan literatuurgegevens en op het TNO-PML bepaalde experimentele gegevens.

De Wheeler-vergelijking

In het geval dat de adsorptie oneindig snel zou zijn, zou de doorbraaktijd uitsluitend bepaald worden door de ratio van de capaciteit en de belading:

$$t_o = \frac{W_e m}{Q C_o} \quad (1)$$

waarin: t_o is de ideale doorbraaktijd (s), W_e is evenwichtsadsorptiecapaciteit per massa-eenheid (g/g), m is de totale massa actieve koolstof (g), Q is totale gasdebiet (m^3/s) en C_o is de ingangconcentratie van het adsorptief (g/m^3).

In de praktijk is de adsorptie niet oneindig snel door de eindige snelheid van de adsorptiestap zelf en het optreden van interne en externe stoftransport-limiteringen. Wheeler [2] heeft de invloed van de stoftransportlimiteringen op de adsorptiesnelheid verdisconteerd in een eerste orde overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt, k_v , resulterend in de volgende vergelijking voor de berekening van de doorbraaktijd t_b :

$$t_b = t_o \left[1 - \frac{\rho_b Q}{mk_v} \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

waarin: t_b is de doorbraaktijd (s), C_b is de maximaal toegestane uitgangskoncentratie (g/m^3), ρ_b de bulkdichtheid van het koolbed (g/cm^3) en k_v is de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt ($1/\text{s}$).

Met behulp van vergelijking 2 wordt de doorbraaktijd berekend. De superficiële gassnelheid en de ingangskoncentratie van het adsorptief worden constant verondersteld, zodat geen rekening gehouden wordt met ademhalingspatronen.

De waarde van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt van vergelijking 2 is een complexe functie van deeltjesgrootte en -vorm, bulkdichtheid van het bed, het molgewicht en de diffusiecoëfficiënt van het adsorptief, de superficiële gassnelheid en de adsorptie-evenwichtsisotheem.

Vereenvoudigde rekenmethoden voor zeer vluchtige verbindingen

In een vorig project [3], dat gericht was op de voorspelling van doorbraak van zeer vluchtige verbindingen, is vereenvoudigd gesteld dat voor de doorbraaktijd onder droge omstandigheden voor gasmaskerfilterbedden geldt:

$$t_b = t_o/8 \quad (3)$$

Voor de doorbraaktijd van een gasmaskerfilterbed met een oppervlak in evenwicht met een luchtmengsel van 80% relatieve vochtigheid is gesteld:

$$t_b = t_o/64 \quad (4)$$

Vergelijkingen 1, 3 en 4 zijn vervolgens gebruikt voor het vaststellen van criteria voor de classificering van vluchtige verbindingen aangaande hun adsorptiegedrag bij een gegeven dosis op een gegeven filter, vastgelegd in de NATO-triptiek voor zeer vluchtige verbindingen. Hierbij zijn vier verschillende klassen onderscheiden:

- I $W_e < QC_o t/m$: altijd doorbraak;
- II $W_e < 8QC_o t/m$: doorbraak verwacht op kinetische gronden;
- III $W_e < 64QC_o t/m$: doorbraak verwacht als gevolg van reeds geadsorbeerd water;
- IV $W_e > 64QC_o t/m$: geen doorbraak verwacht.

De evenwichtsadsorptiecapaciteit W_e is geschat met het zogenaamde Dubinin-Radushkevich model. Uit literatuur blijkt dat deze theorie betrouwbare voorspellingen oplevert met een gemiddelde afwijking in W_e in de orde grootte van 10% [4].

In de praktijk is gebleken dat volgens bovenstaande classificering vrijwel alle stoffen een klasse te laag werden ingeschat [3]. De gehanteerde vereenvoudigingen in de vergelijkingen 3 en 4 zijn bovendien te stringent voor langere filters, waar de invloed van de adsorptiekinetiek op de doorbraaktijd geringer is, en voor zwaardere componenten, waar de invloed van geadsorbeerd water op de doorbraaktijd geringer is.

Hoewel deze classificering leidt tot een betrouwbare worst-case analyse bestaat er een duidelijke behoefte aan een preciezer methode voor de voorspelling van de doorbraaktijd.

Verbeterde modellen

Recentelijk is door Wood en Stampfer een empirische vergelijking voor het schatten van k_v gepubliceerd [5, 6], gebaseerd op honderden doorslagmetingen met zevenentwintig verschillende adsorptieven, bestaande uit koolwaterstoffen en fluorkoolwaterstoffen, op drie verschillende actieve kolen. De metingen zijn uitgevoerd met variatie in de superfiële gassnelheid en ingangconcentratie, gebruikmakend van gepakte bedden van 2 cm lengte en 2,3 cm diameter bij een temperatuur van 23 ± 2 °C met een relatieve vochtigheid van 3%. Onderstaande empirische vergelijking is door hen afgeleid voor de bepaling van k_v :

$$k_v = \frac{u_s \beta}{c_{11} \beta + c_{10} c_{12} u_s + c_{10} c_{11} u_s \beta + c_{12}} \quad (5)$$

waarin: $c_{10} = 2,7$ s/m; $c_{11} = 4,95 \cdot 10^{-4}$ m en $c_{12} = 8,24 \cdot 10^{-4}$ m voor 1% doorbraak en $c_{12} = 1,14 \cdot 10^{-3}$ m bij 10% doorbraak. Met behulp van vergelijking 5 wordt k_v met een standaarddeviatie van 25% voorspeld [5, 6].

Uit vergelijking 5 volgt dat de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt bij lage superfiële gassnelheid vrijwel lineair toeneemt met deze gassnelheid en in mindere mate afhankelijk is van de affiniteitsconstante β van het adsorptief. De waarde van k_v is ook een functie van de doorbraaknorm, wat een gevolg is van het empirische karakter van vergelijking 5. Het model is geldig binnen de volgende grenzen: $0,06 < u_s < 0,38$ m/s, $0,38 < \beta < 1,30$ [-] en $1,1 < d_p < 1,8$ mm.

Teneinde schattingen te kunnen maken voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt voor een breder gebied van waarden voor de deeltjesdiameter en de affiniteitscoëfficiënt, is op grond van theoretische overwegingen een andere empirische vergelijking opgesteld. Deze vergelijking toont sterke overeenkomst met vergelijking 5, maar is mogelijk algemener toepasbaar. De afleiding is gegeven in bijlage A, onder de volgende aannamen:

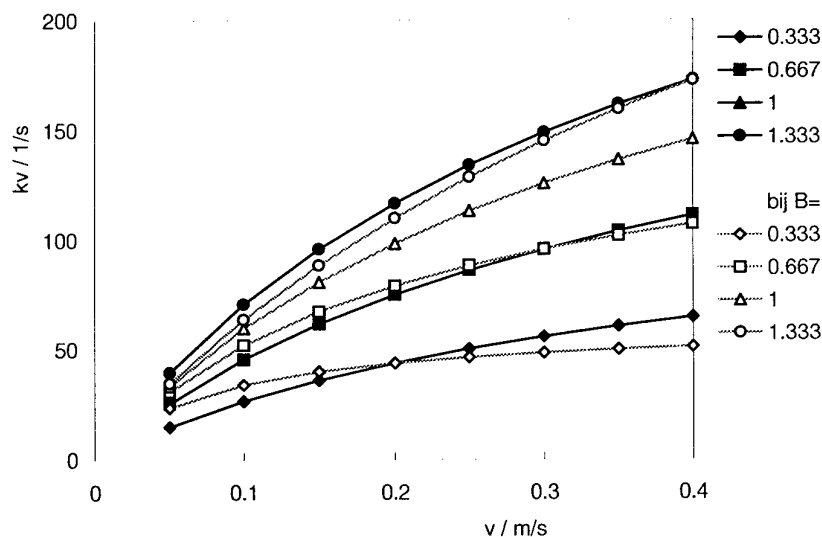
- axiale dispersie is verwaarloosbaar, zie bijlage B;
- adsorptiewarmte-effecten zijn verwaarloosbaar, zie bijlage C;
- externe stofoverdracht door de filmlaag rond het deeltje;
- intern stoftransport via oppervlakdiffusie;
- de bijdrage van de oppervlaktediffusie tot het totale interne stoftransport hangt niet af van de doorbraaktijd;
- geen geadsorbeerd water aanwezig voorafgaand aan het adsorptieproces;
- actieve koolbed is cilindrisch;
- actieve kooldeeltjes zijn bolvormig;
- $ReSc = d_p u_s / D_m < 40$.

Uiteindelijk is de empirische vergelijking 6 afgeleid voor de berekening van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt:

$$k_v = \frac{u_s \beta}{c'_9 \varepsilon_b \beta + c'_7 u_s + \frac{c'_8 u_s}{\beta}} \cdot \frac{l}{d_p} \quad (6)$$

waarin: d_p is de deeltjesdiameter (m) en ε_b is de bedporositeit ($\text{m}^3_g/\text{m}^3_r$). Voor de waarden van k_v bij 1% doorbraak zijn de waarden van de constanten in vergelijking 6 vastgesteld door het fitten van deze vergelijking aan die voorgesteld door Wood and Stampfer, vergelijking 5. Hierbij zijn de volgende waarden geschat: $c'_7 = 2,31 \text{ s/m}$; $c'_8 = 0,814 \text{ s}$ en $c'_9 = 2,57 [-]$.

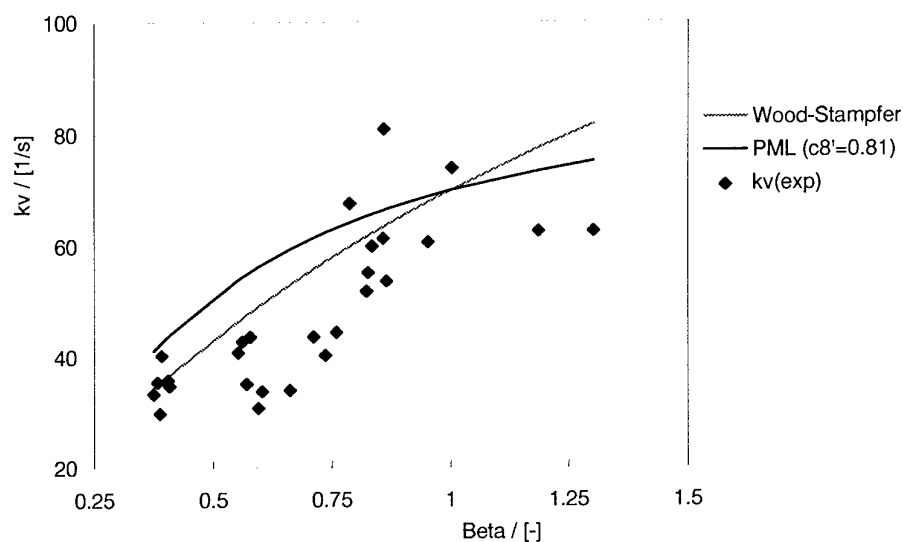
Figuur 1 toont de berekende waarden voor k_v met behulp van vergelijking 5 en 6 als functie van de superficiële gassnelheid, voor verschillende waarden van de affiniteitscoëfficiënt. De overeenkomst is redelijk met een gemiddelde afwijking tussen de voorspellingen van 8%, met een maximum van 58%. De berekende waarden voor k_v met behulp van vergelijking 6 tonen een minder sterke afhankelijkheid van de superficiële gassnelheid voor lage waarden van de affiniteitsconstante β , wat duidt op een grotere invloed van interne stoftransportlimiteringen, in de vorm van oppervlakdiffusie, op de snelheid van het totale adsorptieproces, in vergelijking met de berekeningen op basis van vergelijking 5.



Figuur 1: Overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt versus superficiële gassnelheid vergelijking van het model van Wood en Stampfer (vergelijking 5, zwarte lijnen) met de in dit rapport afgeleide correlatie (vergelijking 6, grijze lijnen) bij variërende superficiële gasnelheid u_s voor verschillende waarden van β . Symbolen zijn berekende waarden.

Figuur 2 toont de waarde voor k_v als functie van de affiniteitsconstante en hieruit blijkt dat de meetresultaten een flinke spreiding vertonen. De trend wordt beter berekend met behulp van vergelijking 5 dan met vergelijking 6 voor waarden van β tot 1. Voor hogere waarden van β kan uit figuur 2 hierover geen conclusie getrokken worden.

Tabel 1 toont een vergelijking van de berekende waarden van k_v op basis van beide vergelijkingen met de experimentele resultaten, gerapporteerd door Wood en Stampfer [6]. De waarden berekend met vergelijking 5 komen beter overeen met de experimenteel bepaalde waarden dan vergelijking 6. De gemiddelde relatieve afwijking van experimenteel en met behulp van vergelijking 5 en 6, bepaalde waarden is respectievelijk 20 en 30% voor deze meetseries, met maximale afwijkingen van 60 en 80%. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de experimentele spreiding van de waarden voor k_v 20% bedraagt.



Figuur 2: Uit experimenten berekende waarden van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt (symbolen) vergeleken met berekeningen volgens de correlatie van Wood en Stampfer (vergelijking 5, grijze lijn) en volgens de in dit rapport gepresenteerde correlatie (vergelijking 6, zwarte lijn).

Tabel 1: *Vergelijking van berekende en experimenteel bepaalde waarden van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt. Data van Wood en Stampfer op ASC-actieve kool bij $u_s = 0,123$ m/s, $d_p = 1,14$ mm (12x30 US mesh) en $\epsilon_b = 0,45$ m³/m³_r.*

adsorptief	β	berekende k_v		experimen- tele k_v	relatieve afwijking ¹	
	[-]	[1/s]	[1/s]		[%]	[%]
uit vergelijking		5	6		5	6
etheen	0,41	37	44	34,8	6	27
propyn	0,60	49	56	30,8	59	83
propeen	0,60	50	57	33,8	47	68
1,3 butadieen	0,86	63	66	61,3	3	8
2-butyn	0,71	56	62	43,7	28	41
1-buteen	0,87	64	67	53,7	19	24
2-buteen	0,83	62	66	55,2	12	19
i-buteen	0,86	64	66	81,0	22	18
butaan	0,79	60	64	67,7	11	5
1,1-difluoretheen	0,39	36	43	40,3	12	6
3-methyl-1-buteen	0,95	68	69	60,7	12	14
benzeen	1,00	70	70	74,0	5	5
trifluoretheen	0,38	35	42	35,5	1	18
1,1,1-trifluorethaan	0,41	37	44	35,8	2	22
3,3,3-trifluorpropyn	0,57	48	55	35,2	35	56
3,3,3-trifluorpropeen	0,58	48	55	43,7	10	27
n-hepteen	1,30	82	75	62,7	31	20
perfluoretheen	0,38	34	41	33,3	3	24
2-trifluormethylpropeen	0,83	62	66	60,0	4	10
pentafluoretaan	0,39	35	42	29,8	18	42
1,1,3,3,3-pentafluorpropeen	0,56	47	54	42,8	10	27
perfluorpropeen	0,55	47	54	40,8	14	32
perfluor-2-butyn	0,66	53	59	34,0	56	75
perfluor-cyclobuteen	0,74	57	62	40,3	42	55
3,3,4,4,4-pentafluor-1-buteen	0,82	62	65	51,8	19	26
perfluor-2-buteen	0,76	58	63	44,5	31	42
perfluor-1-hepteen	1,19	78	74	62,7	24	17

¹ berekend als 100%*(abs(experimenteel-berekend)/experimenteel)

Adsorptie van een tweetal adsorptieven, dimethylmetafosfaat (DMMP) en n-amyl-acetaat (nAA), met een grotere waarde van β is onderzocht door Busmundrud [7] bij variërende superfiële gassnelheden en deeltjesgrootten op ASC-actieve koolstof. De resultaten staan vermeld in tabel 2 tezamen met de met behulp van vergelijking 5 en 6 berekende waarden voor k_v . Figuur 3 toont de waarde van k_v als functie van de superfiële gassnelheid. De gemiddelde relatieve afwijking tussen experimenteel en met behulp van vergelijking 5 en 6 bepaalde waarden bedraagt respectievelijk 21 en 26%, waaruit blijkt dat vergelijking 5 nauwkeurigere voorspellingen levert. Echter voor een deeltjesgrootte van 1,61 mm levert vergelijking 6 een nauwkeurigere voorspelling, omdat deze vergelijking een correctieterm voor de deeltjesgrootte bevat. Het criterium van $ReSc < 40$ geldt slechts voor de metin-

gen bij een superficiële gassnelheid van 0,2 m/s en lager, maar desondanks zijn de fouten bij hogere superficiële gassnelheden niet groter.

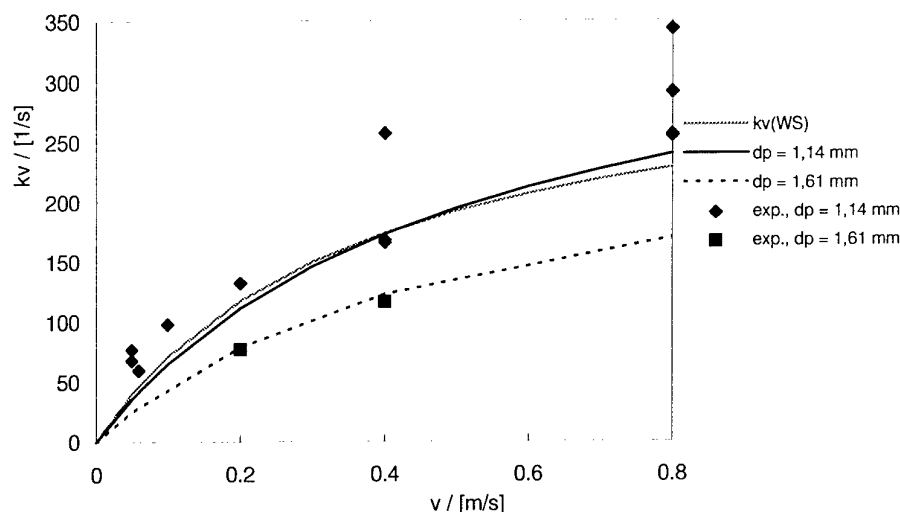
Tabel 2: Vergelijking van berekende en experimenteel bepaalde waarden van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt. Data van Busmundrud [7] op ASC-actieve kool met een geschatte bedporositeit van $0,45 \text{ m}^3 \text{ g/m}^3$. Adsorptieven: dimethylmetafosfaat (DMMP, $\beta = 1,35$; $C_o = 2,2 \text{ g/m}^3$); n-amylacetaat, (nAA, $\beta = 1,62$; $C_o = 3,0 \text{ g/m}^3$).

naam	u_s	d_p	berekende k_v		experimen- tele k_v	relatieve afwijking ¹	
	[m/s]	[mm]	[1/s]	[1/s]	[1/s]	[%]	[%]
uit vergelijking			5	6		5	6
DMMP	0,05	1,14	40	26	68	41	61,8
DMMP	0,05	1,14	40	26	77	48	66,3
DMMP	0,06	1,14	47	31	60	22	48,6
DMMP	0,1	1,14	71	49	98	27	49,6
DMMP	0,2	1,14	117	90	132	11	31,7
DMMP	0,4	1,14	174	153	168	4	8,8
DMMP	0,4	1,14	174	153	257	32	40,4
DMMP	0,8	1,14	229	236	291	21	18,9
DMMP	0,8	1,14	229	236	255	10	7,5
DMMP	0,8	1,14	229	236	343	33	31,2
DMMP ²	0,4	1,14	174	153	166	5	7,7
DMMP ³	0,8	1,14	229	236	256	11	7,9
DMMP	0,2	1,61	117	64	77	53	17,2
DMMP	0,4	1,61	174	108	116	50	6,5
nAA	0,1	1,14	79	55	97	19	43,8
nAA	0,2	1,14	130	100	118	10	15,1
nAA	0,2	1,14	130	100	131	1	23,5
nAA	0,4	1,14	192	172	198	3	12,9
nAA	0,6	1,14	228	227	228	0	0,5

¹ berekend als $100\% \cdot (\text{abs}(\text{experimenteel-berekend})/\text{experimenteel})$

² ingangconcentratie $4,1 \text{ g/m}^3$

³ ingangconcentratie $0,8 \text{ g/m}^3$



Figuur 3: Overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt versus de superficiële gassnelheid. Experimenteel bepaalde waarden, \diamond : $d_p = 1,14$ en \blacksquare : $d_p = 1,61$ mm, vergeleken met berekeningen volgens het model van Wood en Stampfer (vergelijking 5, grijze lijn) en volgens het in dit rapport gepresenteerde model (vergelijking 6), getrokken lijn voor $d_p = 1,14$ en stippellijn voor $1,61$ mm.

Voorspelling van doorbraaktijden

Indien de parameters W_e en k_v bekend zijn voor de combinatie van adsorptief en actieve koolstof, kunnen voorspellingen van doorbraaktijden gemaakt worden, mits de filterkarakteristieken, m , Q , ρ_b en d_b , bekend zijn. De voorspellingen beperken zich tot de 1%-doorbraaktijd, zodat geldt: $C_b/C_o = 0,01$. Vergelijking 2 wordt als volgt herschreven:

$$t_b = \frac{W_e}{C_o} \left[\frac{m}{Q} - \frac{\rho_b}{k_v} \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \right] = \frac{W_e}{C_o} \left[\frac{m}{Q} - 4,595 \frac{\rho_b}{k_v} \right] = \frac{W_e'}{C_o} \left[\frac{V_b}{Q} - \frac{4,595}{k_v} \right] \quad (7)$$

waarin: W_e' is de evenwichtsadsorptiecapaciteit per volume-eenheid reactor en de term V_b/Q is het reactorvolume gedeeld door het debiet, equivalent aan L/u_s , de bedlengte gedeeld door de superficiële gassnelheid. Uit een foutenanalyse blijkt dat de statistische fout in de doorbraaktijd, $s(t_b)$, geschat wordt met behulp van vergelijking 8:

$$\left(\frac{s(t_b)}{t_b} \right)^2 = \left(\frac{s(W_e')}{W_e'} \right)^2 + \left(\frac{s(C_o)}{C_o} \right)^2 + \left(\frac{\frac{4,595}{k_v} \cdot \frac{s(k_v)}{k_v}}{\left(\frac{L}{u_s} - \frac{4,595}{k_v} \right)} \right)^2 \quad (8)$$

waarbij de statistische fout in de adsorptiecapaciteit per volumereactor $s(W_e')$ een bijdrage van de statistische fout in de dichtheid kan bevatten. Een schatting voor $s(W_e')/W_e'$ bedraagt 10%. De relatieve statistische fout in de concentratie,

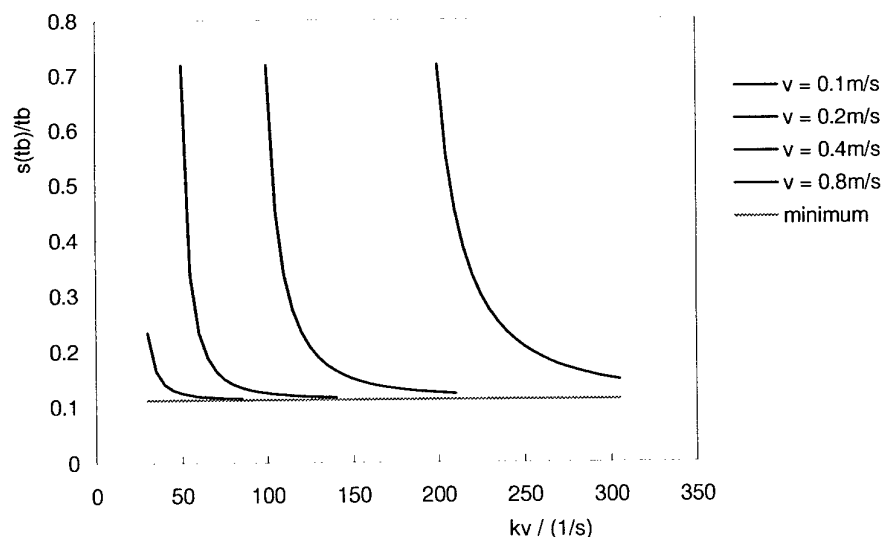
$s(C_0)/C_0$, is ook in experimenten niet verwaarloosbaar en bedraagt maximaal 5%. De relatieve fout in k_v bedraagt 25%, maar de bijdrage aan de totale fout hangt af van de waarde van de term L/u_s in vergelijking 8. Figuur 4 toont de statistische fout in de doorbraaktijd als functie van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt voor verschillende waarden van de superficiële gassnelheid voor $L = 0,02$ m. Bij lage waarden voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt bij een zekere superficiële gassnelheid kan de fout in de voorspelling van de doorbraaktijd drastisch toenemen. De onderlimiet van de lijnen in figuur 4 wordt gevormd door of ligt dichtbij het punt waar $L/u_s = 4,595/k_v$. Dit effect treedt met name op bij korte bed lengtes en lagere doorbraakcriteria.

Als het verschil tussen L/u_s en $4,595/k_v$ klein wordt neemt de fout in de voorspelling exponentieel toe. De doorbraaktijd is klein in dergelijke gevallen, waarbij bedacht moet worden dat deze situatie met name optreedt voor stoffen met lage affiniteitsconstanten β . In dergelijke gevallen is ook de evenwichtscapaciteit van het adsorbent klein.

Indien als eis gesteld wordt dat de fout ten gevolge van k_v het effect van de overige fouten niet mag verdubbelen dan volgt uiteindelijk het criterium:

$$k_v \geq 6,6 \frac{u_s}{L} \quad (9)$$

Voor een bed lengte van 0,02 m en een lineaire gassnelheid van 0,1 m/s betekent dit dat de berekende overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt groter moet zijn dan 33 1/s.



Figuur 4: Relatieve statistische fout in de doorbraaktijd t_b als functie van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt k_v voor verschillende waarden van de superficiële gassnelheid voor $L = 0,02$ m.

Resultaten uit de literatuur

Helaas rapporteren Wood en Stampfer noch Busmundrud doorbraaktijden. De berekening van de doorbraaktijden met behulp van vergelijking 7 is daarom gecon-

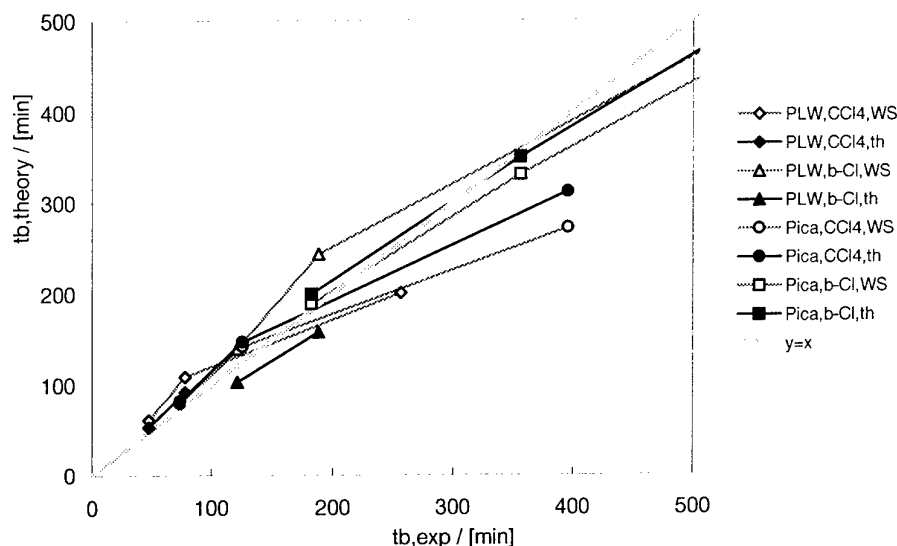
troleerd met behulp van de resultaten van Stöckli [8] en van eigen experimentele resultaten. In beide gevallen zijn andere actieve koolstoffen gebruikt dan door eerstgenoemde auteurs.

Stöckli heeft de dynamische adsorptie van tetra (CCl_4) en van chloorbenzeen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) bestudeerd op twee verschillende actieve koolstoffen. Beide actieve koolstoffen zijn, evenals de ASC-kool, gemaakt uit kokosnootdoppen. Het betreft de niet geïmpregneerde koolstoffen PLW ALCARBON 6*16 L (Dr. Pleisch AG, Bäretswil/ZH) met een zeeffractie van 2,0 tot 2,8 mm en PICA 16*35 (Pica, Levallois, Frankrijk) met een zeeffractie van 0,8 tot 1,0 mm. Het rekenkundig gemiddelde van de grenzen is steeds genomen als gemiddelde deeltjesgrootte.

De resultaten van de berekeningen zijn vermeld in bijlage D, tabellen D.3 en D.4. Figuur 5 toont de berekende doorbraaktijden met behulp van vergelijking 5 en 6 als functie van de experimenteel bepaalde doorbraaktijden. De voorspelling van de evenwichtsadsorptiecapaciteit, op basis van de in tabel D.2 door Stöckli gegeven karakteristieken van de actieve koolstoffen, is voor zowel de PLW-koolstof als de Pica-koolstof goed, zie tabeller D.3 en D.4. De met beide modellen voorspelde k_v -waarden lopen nogal uiteen, met name voor de tamelijk grofkorrelige PLW-kool. Voor twee experimenten waarbij een lage superficiële gassnelheid toegepast is van 1,1 cm/s, voldoen de met ons model berekende k_v -waarden niet aan de eis dat ze groter moeten zijn dan $6,6 \text{ u}_s/\text{L}$. In die gevallen zijn de voorspellingen van de doorbraaktijd zeer slecht en deze zijn niet meegenomen in figuur 5.

Met name voor de PLW-kool vallen de metingen bij zeer hoge luchtsnelheid boven de grens van $\text{ReSc} = 40$, zie tabel D.3 en D.4. Desalniettemin zijn de voorspellingen van de doorbraaktijden goed. Reden is dat in deze gevallen geldt:

$4,595/k_v \ll L/u_s$, omdat de bedlengte erg groot is. De invloed van een fout in k_v op de berekende waarde van de doorbraaktijd is dan gering.



Figuur 5: Berekende doorbraaktijden als functie van experimenteel bepaalde doorbraaktijden, waarbij de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt is berekend volgens Wood-Stampfer (vergelijking 5, witte tekens, grijze lijnen) of de in dit rapport gepresenteerde correlatie (vergelijking 6, zwarte tekens, zwarte lijnen). De data gelden voor twee verschillende actieve koolstoffen, PLW en Pica, en twee adsorptieven, tetra (CCl_4) en chloorbenzeen (b-Cl).

Voor zowel de PLW-kool als de Pica-kool, zie tabel D.3 en D.4, is de met behulp van de waarde van k_v uit vergelijking 6 berekende waarde van de doorbraaktijd beter in overeenstemming met de experimentele waarden dan die berekend met behulp van de waarde van k_v volgend uit vergelijking 5, behalve voor de metingen met de laagste superficiële gassnelheid. In het laatste geval zijn de met behulp van vergelijking 6 berekende waarden een factor vijf te laag, terwijl die berekend met behulp van vergelijking 5 redelijk overeenkomen.

Resultaten van het TNO Prins Maurits Laboratorium

Gedurende eerdere projecten is een groot aantal doorslagmetingen verricht met een daartoe gebouwde opstelling [9], welke zijn uitgevoerd op R1-actieve koolstof (batch A 5543) van Norit N.V., Amersfoort, Nederland. Dit betreft een uit turf gemaakte niet geïmpregneerde actieve koolstof in extrudaatvorm, die verschilt in vorm en waarschijnlijk ook poriestructuur van de tot nu toe genoemde actieve koolstoffen. De extrudaten verschillen in lengte maar hebben alle een diameter van 1,0 mm, welke is gebruikt als waarde voor de deeltjesdiameter in vergelijking 6. Metingen zijn uitgevoerd met variatie in de superficiële gassnelheid en $\text{ReSc} < 40$, variatie in de bedhoogte met $k_v > 6,6\text{v/L}$ en variatie in de ingangconcentratie tot 15 g/m^3 . Bij de hoogste waarde van de ingangconcentratie kunnen warmte-effecten verwacht worden. Als adsorptieven zijn toluen, aceton en Freon-12 (CCl_2F_2) toegepast. De bedhoogte is berekend uit de massa actieve koolstof van het bed met behulp van de waarde voor de beddichtheid van 407 kg/m^3 en de

beddiameter van 0,05 m. Alle metingen zijn uitgevoerd met droge lucht, bij een temperatuur van 301 K.

De metingen zijn als Wheeler-plot, t_b versus $-\ln(C_0/C_b-1)$ uitgezet. In het gebied van 1-10% bleken de resultaten in het algemeen behoorlijk te kunnen worden gefit met een rechte. Uit het intercept van de rechte met de y-as (t_0) is een experimentele waarde van W_e berekend, en uit de helling een experimentele waarde van k_v . Daar waar metingen gereproduceerd zijn, zijn de resultaten gemiddeld en is een standaarddeviatie gegeven.

Tabel 3: Gemiddelde relatieve afwijkingen tussen de berekende en experimentele waarden voor de evenwichtsadsorptiecapaciteit, overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt en doorbraaktijd op R1-actieve kool.

parameter	aantal meetseries	standaarddeviatie ¹	
evenwichtsadsorptiecapaciteit W_e (g/g)			
tolueen	21	8,8%	
tolueen, zonder serie T1.1 ²	20	7,2%	
aceton	7	5,4%	
freon-12	1	50% afwijking	
overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt k_v (s ⁻¹)		WS ³	theorie ⁴
tolueen	21	37%	32%
aceton	7	27%	12%
freon-12	1	74% ⁵	110% ⁵
1% doorbraaktijd t_b (min)		WS ³	theorie ⁴
tolueen	21	22%	17%
tolueen (bedlengte 2 t/m 3 cm)	7	12%	9%
aceton	7	12%	8%
freon-12	1	34% ⁵	31% ⁵

¹ berekend als $[1/(n-1) \sum ((\text{berekend-experimenteel})/\text{experimenteel})^2]^{1/2}$

² meting bij hoogste concentratie en relatief hoog debiet

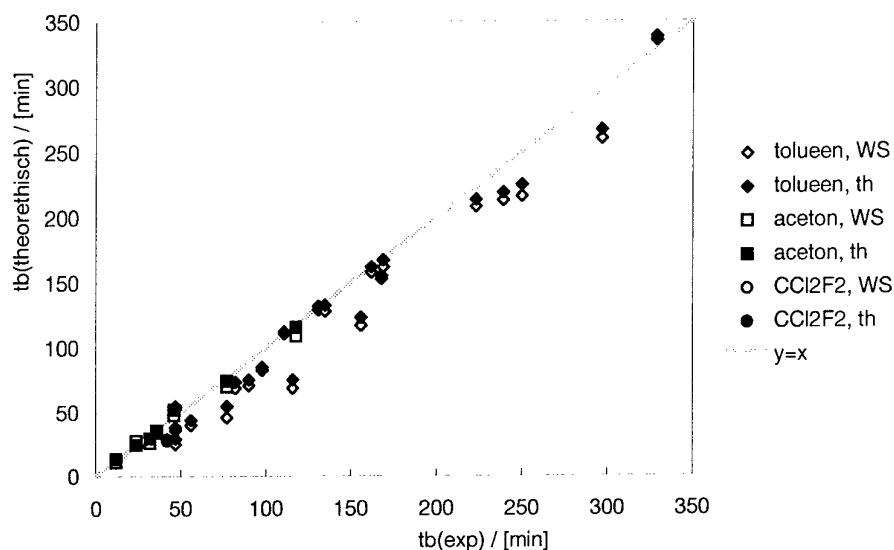
³ de hier voorgestelde correlatie, vergelijking 6

⁴ afwijking, gebaseerd op slechts één meetserie

⁵ correlatie van Wood and Stampfer, vergelijking 5

De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in bijlage E in een drietal tabellen. De berekende evenwichtsadsorptiecapaciteiten zijn daar vergeleken met gemeten waarden, zie tabel E.2. De experimenteel bepaalde en berekende overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt en doorbraaktijd worden vergeleken in tabel E.3 en E.4 respectievelijk. Tabel 3 bevat een samenvatting van de relatieve afwijkingen van berekende en gemeten evenwichtsadsorptiecapaciteit, overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt en doorbraaktijd.

Figuur 6 toont de met behulp van vergelijking 7 berekende doorbraaktijd, gebaseerd op de met vergelijking 5 en 6 berekende overall adsorptiesnelheidscoëfficiënten, als functie van de experimenteel bepaalde doorbraaktijd.



Figuur 6: *Vergelijking van experimenteel bepaalde doorbraaktijden met berekende doorbraaktijden, waarbij de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt is berekend volgens Wood-Stampfer (vergelijking 5, witte tekens), of de in dit rapport gepresenteerde correlatie (vergelijking 6, zwarte tekens). De data gelden voor een actieve kool (R1) en drie adsorptieven: tolueen, aceton en Freon-12 (CCl₂F₂).*

Discussie van de resultaten

De relatieve fout in de berekening van de evenwichtsadsorptiecapaciteit is kleiner dan in de foutenberekening verondersteld, zie tabel E.2. Zeker als één meetserie met een erg grote afwijking, wellicht door warmte-effecten, wordt weggelaten blijft de relatieve fout voor tolueen en aceton klein. Voor freon wordt een veel te kleine waarde berekend voor de evenwichtsadsorptiecapaciteit, waarvoor geen plausibele verklaring is gevonden.

De voorspelling van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt kent ongeveer de standaarddeviatie van 25% die in de foutenberekening genoemd is. In het geval van tolueen is de met vergelijking 5 of 6 berekende waarde van de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt altijd kleiner dan de experimentele waarde. De relatieve fout in de berekende waarde is het kleinst voor die berekend met de in dit rapport afgeleide empirische vergelijking 6. Voor aceton is de relatieve fout in de berekende overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt ook kleiner voor die berekend met behulp van vergelijking 6 dan de waarde verkregen op basis van vergelijking 5. Voor freon wordt op basis van beide vergelijkingen een veel te grote waarde voor k_v berekend.

De doorbraaktijden worden redelijk goed voorspeld in het geval van tolueen en aceton, zowel gebaseerd op de k_v -waarde berekend met vergelijking 5 als 6. De grootste relatieve fouten bevatten de berekeningen van t_b voor tolueen met bedlengten van 1 - 2 cm, omdat deze maar juist voldoen aan het gestelde criterium voor $k_v > 6,6 \text{ u}_s/\text{L}$. Als we alleen de tolueenmetingen aan bedden van 2 tot en met 3 cm gebruiken vinden we evenals voor aceton een standaarddeviatie van rond de

10% voor t_b , waarbij de verschillen tussen de waarden voor t_b gebaseerd op vergelijking 5 of 6 marginaal zijn. De voorspelling voor de doorbraaktijd in geval van freon is nog redelijk, gezien de grote relatieve fouten in de waarden voor de adsorptiecapaciteit en de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt, omdat de beide fouten elkaar deels compenseren. Een te lage evenwichtsadsorptiecapaciteit leidt tot een te korte doorbraaktijd, terwijl een te grote overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt leidt tot een te lange doorbraaktijd.

Voor berekening van de 1% doorbraaktijd met behulp van de in dit rapport gepresenteerde correlaties voor actieve koolfilters toegepast in de praktijk moet voldaan worden aan het criterium van $ReSc < 40$ en het criterium gegeven door vergelijking 9. Uit gegevens over de in gebruik zijnde filtersystemen, zie bijlage F, blijkt dat aan deze criteria voldaan wordt en derhalve de correlaties hiervoor geldig zijn, mits voldoende uitgangsgegevens bekend zijn van het adsorptief (concentratie en moleculaire structuur; molair volume, affiniteitsconstante en dampspanning), het filter (superficiële gassnelheid, massa, hoogte en dichtheid) en omstandigheden (temperatuur). In het geval van zeer vluchtige verbindingen echter, is de waarde voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt laag en kan de fout in de berekende doorbraaktijd sterk toenemen.

Conclusies

Berekening van 1% doorbraaktijden voor een vijftal verschillende organische adsorptieven in een gepakt bed van actieve kool is mogelijk met een relatieve fout in de orde grootte van 15% vergeleken met experimenteel bepaalde waarden, op voorwaarde dat:

- $k_v > 6,6 \text{ u}_g/\text{L}$;
- $ReSc < 40$;
- de actieve kool en de daarover geleide lucht droog zijn.

Aan de eerste twee voorwaarden wordt in de praktijk voldaan. De derde voorwaarde maakt het empirische model slechts beperkt toepasbaar. Berekening van de doorbraaktijd voor adsorptieven is algemeen toepasbaar, mits voldoende uitgangsgegevens bekend zijn van het adsorptief, het actieve koolfilter en omstandigheden. Voor zeer vluchtige verbindingen kan de fout in de berekende waarde van de doorbraaktijd echter sterk toenemen.

De in dit rapport afgeleide empirische correlatie voor de berekening van de overall adsorptiesnelheidsconstante, vergelijking 6, heeft als voordeel boven de correlatie uit de literatuur, vergelijking 5, dat bij variatie in de deeltjesgrootte in principe een nauwkeurigere berekening mogelijk is, omdat in vergelijking 6 de waarde van k_v een functie is van de deeltjesgrootte. Echter, te weinig experimentele data zijn voor handen om een duidelijke conclusie te kunnen rechtvaardigen. De beperkende voorwaarden tasten echter te zeer het realiteitsgehalte aan om in voldoende situaties een bevredigende uitspraak voor de afvangstduur te kunnen doen. Daarom wordt er in het vervolg van het project voor gekozen een meer rigoureuze benadering te volgen, die uitgaat van een geavanceerd adsorptieprocesmodel dat op het TNO-PML in ontwikkeling is.

3 Symbolenlijst

Romeinse symbolen

A	doorstroomd oppervlak	m ²
a	adsorptiecapaciteit	mol/g
C _b	uitgangskoncentratie	g/m ³
C _o	ingangskoncentratie	g/m ³
C _p	warmtecapaciteit	J/gK
c _{gas}	concentratie van het adsorptief in de gasfase	g/cm ³
c _i	(i = 1-12): constanten	variabel
D _{ax}	axiale diffusiecoëfficiënt	m ² /s
D _{eff}	effectieve poriediffusiecoëfficiënt	m ² /s
D _{eff,s}	effectieve oppervlakdiffusiecoëfficiënt	m ² /s
D _m	diffusiecoëfficiënt van adsorptief in het fluidum	m ² /s
d _p	deeltjesgrootte	m
E _o	karakteristieke adsorptie-energie	J/mol
Δ _{ads} H	adsorptiewarmte per gram adsorbaat	J/g
Δ _{cond} H	condensatie-enthalpie	J/mol
I	constante = 8,25 · 10 ⁻⁴	min cm/s
k _G	stofoverdrachtscoëfficiënt	m/s
k _i	interne stoftransportcoëfficiënt	m/s
k _v	overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt	1/s
L	bedlengte	m
M	molmassa van het adsorptief	g/mol
P _e	molaire polarisatie	cm ³ /mol
m	actieve koolstofmassa	g
m _{ads}	massa adsorptief in de geadsorbeerde fase	g
m _{gas}	massa adsorptief in de gasfase	g
m _{tot}	totale massa adsorptief (geïnjecteerde massa)	g
p	druk	Pa
p _s	verzadigingsdruk	Pa
p ^o	= 0,1 Mpa	
Q	debiet	m ³ /s
R	ideale gasconstante	J/mol K
S _b	constante die afhangt van het doorbraakcriterium	cm ⁴ /mol
s(y)	statistische fout in parameter y	[y]
T	temperatuur	K
ΔT	temperatuurverandering	K
T _b	kookpunt bij 0,1 MPa	K
t _b	doorbraaktijd, tijd die nodig is om C _b te bereiken	s of min
t _o	ideale doorbraaktijd ofwel 50% doorbraaktijd	s of min

u_s	superficiële gassnelheid	$\text{m}^3_{\text{gas}}/\text{m}^2_r \text{ s}$
V_b	reactorvolume	m^3
V_m	molair volume van het adsorptief	cm^3/mol
V_{vial}	effectief gasvolume in het flesje	cm^3
W_e	evenwichtsadsorptiecapaciteit	g/g
W'_e	evenwichtsadsorptiecapaciteit per volume-eenheid reactor	g/m^3
W_o	microporievolume	cm^3/g
Δx	diffusielengte in het deeltje	m

Griekse symbolen

β	affiniteitsconstante	-
ϵ_b	bedporositeit	$\text{m}^3_{\text{g}}/\text{m}^3_r$
ϵ_p	deeltjesporositeit	$\text{m}^3_{\text{g}}/\text{m}^3_p$
τ	tortuositeit van de poriën	$\text{m}^2_{\text{g}}/\text{m}^2_p$
λ	kinematische viscositeit van het fluidum	m^2/s
λ_{gas}	warmtegeleidingscoëfficiënt van het gas	W/mK
λ_{kool}	warmtegeleidingscoëfficiënt van de actieve koolstof	W/mK
ρ	dichtheid van de geadsorbeerde fase	g/cm^3
ρ_b	bulkdichtheid van het koolbed	g/cm^3
ρ_{gas}	dichtheid van het gas bij 300 K	g/cm^3

Dimensieloze kentallen

Bi	$= k_G d_p / D_{\text{eff}}$	Biot-getal
Re	$= d_p u_s / \lambda$	Reynolds-getal betrokken op deeltjesgrootte
ReSc	$= d_p u_s / D_m$	Reynolds-Schmidt-getal
Pe _{ax}	$= d_p u_s / (\epsilon_b D_{\text{ax}})$	axiale Peclet-getal
Sc	$= \lambda / D_m$	Schmidt-getal
Sh	$= k_G d_p / D_m$	Sherwood-getal
St	$= \epsilon_b k_G / u_s$	Stanton-getal
α	$= 2\Delta x / d_p$	relatieve indringdiepte
B	$= RT / (\beta E_o)$	Dubinin-constante

4 Referenties

- [1] Linders, M.J.G.,
Adsorption of gas mixtures on active carbon: modelling and experimental techniques,
Rijswijk, 1994.
- [2] Hall, T.A.,
Effects of adsorbed water vapor on the Wheeler kinetic rate constant and kinetic adsorption capacity for activated carbon adsorbents (Thesis),
Ann Harbor, 1992.
- [3] Gulp, R.A. van; Duisterwinkel, A.E.; Bergers, W.W.A. en Jong, L.P.A. de,
Organofluorine compounds: synthesis, dynamic adsorption by activated carbon and inhalation toxicity,
Rijswijk, 1995, TNO-rapport PML 1995-A19.
- [4] Duisterwinkel, A.E.,
Activated carbon adsorption capacities for vapours, an alternative approach,
Carbon 31, 8, 1354, 1993.
- [5] Wood, G.O.,
Estimating service lives of organic vapor cartridges,
Advances in Industrial & Environmental Hygiene 55, 11 1994.
- [6] Wood, G.O. en Stampfer, J.F.,
Adsorption rate coefficients for gases and vapors on activated carbons,
Carbon 31, 195, 1993.
- [7] Busmundrud, O.,
Vapour breakthrough in activated carbon beds,
Carbon 31, 279, 1993.
- [8] Stöckli, M.,
Dynamische Sorptionsmessungen von Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol auf zwei Aktivkohletypen in Abhängigkeit de Luftdurchsatzes,
AC Laboratorium-rapport, ACLS 9123, Spiez, 1991.
- [9] Verwey, M.,
Test for the breakthourgh of volatile organcis through beds of activated carbon,
Rijswijk, 1994, TNO-rapport PML 1994-IN37.
- [10] Westerterp, K.R.; Swaaij, W.P.M. van en Beenackers, A.A.C.M.,
Chemical reactor Design and Operation,
John Wiley & Sons, New York, First Edition, p. 479-481, 1984.
- [11] Duisterwinkel, A.E.,
Voorspelling van adsorptie-isothermen aan microporeuze materialen,
Rijswijk 1993, TNO-rapport PML 1993-IN11.
- [12] Handbook of Physics and Chemistry (D.R. Lide, Ed.),
CRC Press Inc., 75th Edition, 1994.

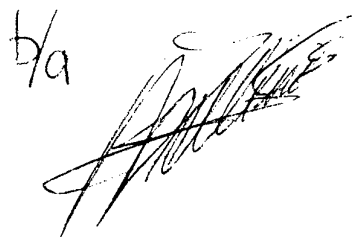
5 Dankwoord

De in dit rapport beschreven metingen en berekeningen zijn grotendeels uitgevoerd door Huig Dankers en Jody Hoefs. Dank aan Marco Linders voor het nakijken van het manuscript.

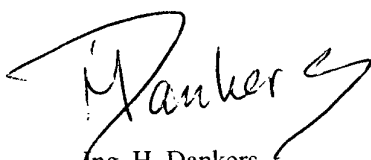
6 Ondertekening



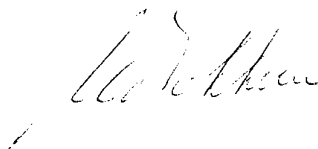
Dr. ir. E.P.J. Mallens
Projectleider/Auteur



Dr. ir. A.E. Duisterwinkel
Auteur



Ing. H. Dankers
Auteur



Dr. ir. J.J.G.M. van Bokhoven
Groepshoofd

Bijlage A Theoretische benadering voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt

Filmlaagdiffusie

In het geval dat filmlaagtransport de snelheid van het totale adsorptieproces volledig bepaald, geldt dat de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt gelijk is aan de stofoverdrachtscoëfficiënt:

$$k_v = k_G a = \frac{6k_G}{d_p} \quad (\text{A.1})$$

waarin: a het specifieke uitwisselend oppervlak, dat voor bolvormige deeltjes met diameter d_p overeen komt met $6/d_p$. Voor de stofoverdrachtscoëfficiënt k_G bestaan verscheidene empirische relaties. Voor stroming van een fluïdum door gepakte en gefluïdiseerde bedden gelden relaties van het type:

$$St \cdot Sc^{2/3} = c_1 Re_p^{c_2} \quad (\text{A.2})$$

c_1 en c_2 zijn twee empirische constanten. De kentallen van Stanton (St), Schmidt (Sc) en Reynolds betrokken op de deeltjesgrootte, Re_p , zijn als volgt gedefinieerd:

$$St = \frac{\epsilon_b k_G}{u_s} \quad (\text{A.3})$$

$$Sc = \frac{\lambda}{D_m} \quad (\text{A.4})$$

$$Re_p = \frac{u_s d_p}{\lambda} \quad (\text{A.5})$$

waarin: ϵ_b is de porositeit van het bed (m^3/m^3_r), u_s is de superficiële gassnelheid ($\text{m}^3/\text{m}^2_r \text{ s}$), λ is de kinematische viscositeit van het fluïdum (m^2/s) en D_m de diffusiecoëfficiënt van het adsorptief in het fluïdum (m^2/s).

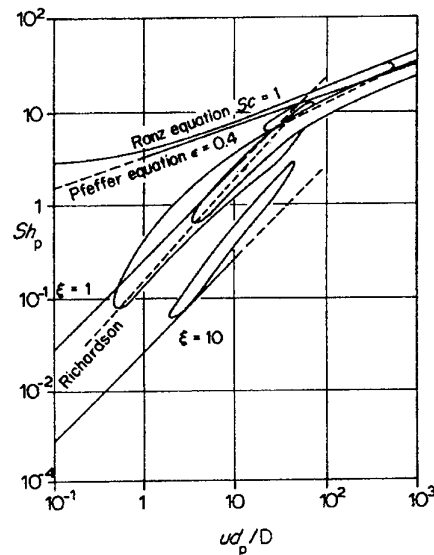
De waarden van c_1 en c_2 hangen enigszins af van het Reynoldsgetal [13] en neigen voor de lage Reynoldsgetallen typisch voor filterbussen naar 1, respectievelijk $2/3$. Gebruikmakend van deze waarden vereenvoudigt vergelijking A.2 tot:

$$k_G = \frac{u_s}{\epsilon_b} \left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right)^{-2/3} \quad (\text{A.6})$$

ofwel

$$Sh = \frac{k_G d_p}{D_m} = \frac{1}{\epsilon_b} \left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right)^{1/3} \quad (\text{A.7})$$

Voor $Re Sc = \left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right) > 40$ blijkt dit verband kwantitatief goed op te gaan, zie figuur A.1.



Figuur A.1: Sherwood-getal voor gepakte bedden bij lage Reynoldsgetallen [10].

Voor toepassingen in gasmaskers geldt in het algemeen: $ReSc < 40$. Uit figuur A.1 volgt dat geldt voor dit regime, uitgaande van de lijn met $\xi=1$:

$$Sh = \frac{k_G d_p}{D_m} = \frac{0.085}{\epsilon_b} \left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right) \quad (A.8)$$

Invullen van de relaties A.7 en A.9 in vergelijking A.1 levert:

$$k_v = k_G a = \frac{6k_G}{d_p} = \frac{6}{\epsilon_b} u_s^{1/3} d_p^{-5/3} D_m^{2/3} \quad \text{als} \quad \left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right) \geq 40 \quad (A.9)$$

$$k_v = k_G a = \frac{6k_G}{d_p} = \frac{0.5}{\epsilon_b} \frac{u_s}{d_p} \quad \text{als} \quad \left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right) \leq 40 \quad (A.10)$$

Interne stoftransportlimitering

Met behulp van het Biot-getal (Bi) wordt nagegaan of intern stoftransport de overall adsorptiesnelheid beïnvloedt. Dit is het geval als $Bi > 1$, waarbij:

$$Bi = \frac{k_G d_p}{D_{eff}} \quad (A.12)$$

met D_{eff} de effectieve poriediffusiecoëfficiënt. Drie verschillende mechanismen voor diffusie zijn mogelijk in poreuze media. In macroporiën wordt het diffusieproces gedomineerd door moleculaire diffusie, in mesoporiën door Knudsendiffu-

sie en met name in microporiën door oppervlakdiffusie. Uit literatuur blijkt dat met name de moleculaire diffusie en de oppervlakdiffusie een significante rol spelen [1]. Als eerste benadering nemen we aan dat macroporiediffusie het enige interne transportmechanisme is, zodat geldt:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_m \quad (A.14)$$

waarin τ is de tortuositeit van de poriën. Een eerste schatting voor τ is $\sqrt{2}$. Porositeiten, met name macroporositeiten, hangen sterk af van het type actieve kool. Nemen we $\varepsilon_p \approx 0,4$ en $D_m \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, dan volgt $D_{eff} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Voor k_G wordt als eerste benadering de waarde berekend met vergelijking A.8 met $u_s = 0,123 \text{ m/s}$ en $\varepsilon_b \approx 0,4$, zodat $k_G \approx 0,026 \text{ m/s}$. Voor deeltjes van $1,14 \text{ mm}$ volgt $Bi \approx 10$, zodat poriediffusielimitering te verwachten is. Het stofoverdracht vindt plaats via twee processen in serie, namelijk extern en intern stoftransport. Voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt, in het geval het stoftransport snelheidsbepalend is, geldt:

$$\frac{1}{k_v} = \frac{1}{k_G a} + \frac{1}{k_i a} \quad (A.14)$$

waar k_i de interne stoftransportcoëfficiënt voorstelt. Door nu aan te nemen dat de interne gradiënt lineair is, wordt verkregen:

$$k_i = \frac{D_{eff}}{\Delta x} \quad (A.15)$$

waarin: Δx is de diffusielenkte in het deeltje. Deze is gelijk aan nul bij de start van het proces en neemt toe met de tijd tot een maximum van $\Delta x = 1/2 d_p$. Ter demonstratie van de relatieve omvang van de beide effecten vullen we vergelijking A.13 en A.15 in in vergelijking A.14 en gebruiken we de getallen die zojuist berekend zijn. Dan vinden we, met $\alpha = 2\Delta x/d_p$, de relatieve indringdiepte

$$\frac{a}{k_v} = 38 + 180\alpha \quad (A.17)$$

waaruit we aflezen dat in dit specifieke geval onder deze aannames, de relatieve indringdiepte slechts 0,2 hoeft te zijn om de effecten van extern en intern transport even groot te laten zijn. Gevolg is dat de waarde van k_v daalt met toenemende belading van de actieve kool, dus met hogere doorbraakconcentraties. Met andere woorden, een 'Wheeler-plot', een plot van $-\ln(C_0/C_b - 1)$ versus de doorbraaktijd t_b , vergelijking 2, levert bij lage doorbraaktijden een rechte, maar zal bij hogere beladingen afbuigen naar steeds kleinere helling, wat in de praktijk is waargenomen [7].

Afleiding correlatie voor de overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt

Voor diffusie in de gasfase van macroporiën en mesoporiën geldt:

$$D_m \propto M^{-1/2} \quad (A.17)$$

De diffusiecoëfficiënt daalt met toenemende molmassa van het adsorptief M. Bij constante luchtsnelheid is k_G onafhankelijk van de adsorptie-eigenschappen, zie vergelijking A.10, of geldt $k_G \propto D_m^{2/3}$, zie vergelijking A.9, afhankelijk van in welk snelheidsregime het systeem zich bevindt:

$$\frac{I}{k_v} = c_3 M^{c_4} + c_5 M^{1/2} \quad (A.18)$$

waarin: c_3 , c_5 zijn constanten en c_4 is gelijk is 0 of aan 1/3. Volgens vergelijking A.19 daalt de adsorptiesnelheidscoëfficiënt met een stijgend molgewicht van het adsorptief. Een dergelijke daling wordt echter experimenteel niet waargenomen [6, 7], wat erop duidt dat de belangrijkste weerstand tegen stoftransport in het deeltje niet de diffusie in de gasfase is. Wood en Stampfer vinden daarentegen een goede correlatie met de molaire polarisatie P_e . Deze parameter is een maat voor de sterkte van adsorptie:

$$k_v = \frac{u_s}{(I + 2.7 u_s)} \frac{I}{(I + S_b / P_e)} \quad (A.19)$$

waar I een constante is met een waarde van $8,25 \cdot 10^{-4}$ min cm/s en S_b een constante die afhangt van het doorbraakcriterium, orde grootte $0,04 \text{ cm}^4/\text{mol}$. De overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt stijgt dus met toenemende adsorptiekracht. Dit is een aanwijzing dat de belangrijkste weerstand tegen stoftransport niet aanwezig is in de vorm van diffusie in de gasfase, maar in de vorm van oppervlakdiffusie. Het laatste is aangenomen in de verdere berekeningen. Voor de effectieve diffusiecoëfficiënt voor oppervlaktediffusie $D_{eff,s}$ geldt:

$$D_{eff,s} \propto D_{o,s} \frac{d \ln(p)}{d \ln(n)} = D_{o,s} \frac{I}{-2B^2 \ln(p_r)} \quad (A.20)$$

waar $B = (RT/(\beta E_o))$, terwijl $p_r = p/p_s$ zodat, met behulp van de Clausius-Clapeyron relatie:

$$-\ln p_r = \ln p_s - \ln p = \Delta_{cond} H \frac{T - T_b}{RTT_b} + \ln p^\circ - \ln \left(\frac{C_o RT}{M} \right) \quad (A.21)$$

waar T_b het kookpunt is bij normale druk $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$. De condensatie-enthalpie $\Delta_{cond} H$ neemt lineair toe met de polariseerbaarheid en is dus rechtevenredig met de affiniteitsconstante β . De linkerterm in het rechterlid van A.21 wordt geschreven als $c_6 \beta$, terwijl de rechtertermen opgeteld ongeveer constant zijn aangezien $p \ll p^\circ$ en bovendien niet veel varieert voor de data van Wood en Stampfer. Uit vergelijking A.21 en A.22 volgt dat, bij constante temperatuur en aannemende dat $D_{o,s}$ onafhankelijk is van het adsorptief, geldt:

$$\frac{\Delta x}{D_{eff} a} = \frac{c_7 \beta + c_8}{\beta^2} \quad (A.22)$$

Combinatie van vergelijking A.22 met vergelijking A.10 en A.14 levert, met $c_9 = 2\varepsilon_b d_p$ en na enig omwerken:

+

$$k_v = \frac{u_s \beta}{c_9 \beta + c_7 u_s + (c_8 / \beta)} \quad (\text{A.23})$$

Vergelijking A.23 lijkt veel op de empirische vergelijking van Wood and Stampfer, zie A.24, met $c_{10} = 2,7 \text{ s/m}$; $c_{11} = I = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ en $c_{12} = S/P_{e, \text{benzeen}} = 8,24 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ voor 1% doorbraak. Met behulp van vergelijking A.24 wordt k_v voorspeld met een standaarddeviatie van 25%:

$$k_v = \frac{u_s \beta}{c_{11} \beta + c_{10} c_{12} u_s + c_{10} c_{11} u_s \beta + c_{12}} \quad (\text{A.24})$$

Vergelijking van de waarden berekend met behulp van vergelijking A.24 met A.25 in het gebied waar Wood en Stampfer de laatste hebben getest, $0,33 < \beta < 1,33$ en $0,05 < u_s < 0,4$, laat zien dat ook numeriek de overeenkomst zeer goed is. Met $c_9 = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $c_7 = 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ en $c_8 = 9,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ volgt een goede fit met een gemiddelde afwijking tussen de voorspelde waarden met behulp van vergelijking A.23 en A.24 van 3,2% met een maximum van 10%. De waarde van de parameter c_9 volgt uit de definitie: $2\varepsilon_b d_p$. Met een geschatte bedporositeit van 0,45 en een gemiddelde deeltjesdiameter van $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ wordt berekend: $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Met inachtneming dat de vorm van de deeltjes gebruikt door Wood slecht gedefinieerd is, is de overeenkomst tussen de berekende en geschatte waarde van c_9 , $1,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, goed.

De waarden van c_7 , c_8 en c_9 nemen lineair toe met toenemende diameter, zie vergelijking A.23 en A.24, zodat geldt:

$$k_v \propto \frac{I}{d_p} \quad (\text{A.25})$$

In plaats van c_7 en c_8 wordt derhalve geschreven: $c_7' d_p = 2,31 d_p [\text{s/m}]$ en $c_8' d_p = 0,814 d_p [-]$. Als alternatief voor de vergelijking van Wood en Stampfer wordt uiteindelijk afgeleidt:

$$k_v = \frac{u_s \beta}{2,57 \varepsilon_b \beta + 2,31 u_s + \frac{0,814 u_s}{\beta}} \cdot \frac{I}{d_p} \quad (\text{A.26})$$

Deze vergelijking moet aan zoveel mogelijk experimentele data uit de literatuur en uit eigen metingen worden getoetst, waarbij de factoren wellicht aanpassing behoeven. Belangrijke beperking voor de toepasbaarheid van deze vergelijking A.27 is:

$$\left(\frac{u_s d_p}{D_m} \right) < 40 \text{ en } C_b / C_o \approx 0,01$$

Bijlage B Axiale dispersie

Axiale dispersie is de verbreding van een concentratiefront in de richting van de stroming door een lege buis of een gepakt bed. Het wordt veroorzaakt door moleculaire diffusie en door turbulenties in de stroming. De invloed van axiale dispersie op de doorbraaktijd is kleiner dan circa 10% indien geldt:

$$Pe_{ax} \frac{L}{d_p} > 20 \quad (B.1)$$

waar het axiale Peclet-getal (Pe_{ax}) is gedefinieerd met de axiale diffusiecoëfficiënt D_{ax}

$$Pe_{ax} = \frac{u_s d_p}{\epsilon_b D_{ax}} \quad (B.2)$$

Voor het Peclet-getal bestaan velerlei empirische benaderingen; voor gepakte bedden geldt ruwweg dat $Pe = 2$, zodat axiale dispersie significant is als de bedlengte kleiner is dan 0,01 m voor deeltjes van 1 mm in diameter. Deze aanname geldt voor nietporeuze deeltjes. Adsorptie kan echter de grootte van de axiale diffusiecoëfficiënt sterk beïnvloeden. Voor zeer sterke adsorptie geldt:

$$Pe_{ax} = \frac{1}{\frac{20}{ReSc} + \frac{1}{2}} \quad (B.3)$$

Een typische waarde voor $ReSc$ is 10, zodat $Pe_{ax} = 0,4$ en $L > 0,05$ m voor deeltjes van 1 mm. Kortom, in typische gevallen zal axiale dispersie wel een rol spelen. Voor zwakker adsorberende stoffen zal het effect minder groot zijn.

Afhankelijkheid van de deeltjesdiameter

Het is eenvoudig in te zien dat de axiale diffusiecoëfficiënt afhangt van de deeltjesdiameter. Met $ReSc = v d_p / D_m$ volgt:

$$D_{ax} = \frac{u_s d_p}{\epsilon_b Pe_{ax}} = \frac{u_s d_p}{\epsilon_b} \cdot \left[\frac{20}{ReSc} + \frac{1}{2} \right] = \frac{u_s d_p}{\epsilon_b} \cdot \left[\frac{20 D_m}{u_s d_p} + \frac{1}{2} \right] \quad (B.4)$$

waaruit blijkt dat de axiale diffusiecoëfficiënt licht stijgt met toenemende deeltjesdiameters bij lage lichtsnelheid en sterker stijgt bij hogere lichtsnelheid. Voor hogere Reynoldsgetallen ligt dit waarschijnlijk nog weer anders en geldt weer een ander type relatie.

Bijlage C Schatting van de opwarming van het gas in een actief koolbed door de adsorptiewarmte

De warmtebalans over een actief koolbed is als volgt:

$$In = Uit + Ophoping \quad (C.1)$$

De ophopingsterm is verwaarloosd ten opzichte van de afvoerterm, zodat een veilige schatting van de temperatuurstijging ΔT te vinden is met:

$$In = Uit \quad (C.2)$$

In eerste benadering kan gesteld worden dat al het adsorptief dat in de adsorber wordt geleid adsorbeert en daarbij zijn warmte afgeeft:

$$In = QC_o \Delta_{ads}H \quad (C.3)$$

waar Q het debiet in m^3/s , C_o de ingangconcentratie in g/m^3 en $\Delta_{ads}H$ de adsorptiewarmte per gram adsorbaat voorstellen. Uit literatuurgegevens blijkt dat deze parameter uitgedrukt per mol ongeveer lineair toeneemt met het molgewicht. Voor carbon black is 500 J/g een redelijke schatting van $\Delta_{ads}H$, onafhankelijk van het adsorptief [11]. Gemiddeld is de adsorptiewarmte zo'n anderhalfmaal groter op actieve kool dan op carbon black. We schatten dus $\Delta_{ads}H = 750$ J/g.

Warmte stroomt de adsorber uit (i) in het opgewarmde gas; (ii) via de gasfase naar de zijwand van de adsorber en (iii) via de actieve kool naar de wand. Deze drie stromen zijn respectievelijk te beschrijven met

$$Uit_i = Q\rho_{gas}C_p\Delta T \quad (C.4)$$

waar de dichtheid van de lucht bij 300 K, ρ_{gas} , en de warmtecapaciteit C_p respectievelijk 1,19 kg/m³ en 1,00 kJ/kgK bedragen.

$$Uit_{ii} = (1 - (\epsilon_b)(1 - \epsilon_p))\lambda_{gas}\Delta T A/\Delta x \quad (C.5)$$

waar de bed- en deeltjesporositeit in worden gevoerd om rekening te houden met het feit dat de reactor slechts voor een deel gevuld is met gas. Als eerste benadering word gekozen: $\epsilon_b = \epsilon_p = 0,4$. Voor λ_{gas} , de warmtegeleidingscoëfficiënt van het gas wordt de waarde voor lucht gebruikt: 0,024 J/(smK). A is het doorstroomt oppervlak en x is de axiale coördinaat.

$$Uit_{iii} = (1 - \epsilon_b)(1 - \epsilon_p)\lambda_{kool}\Delta T A/\Delta x \quad (C.6)$$

waar de warmtegeleidingscoëfficiënt λ_{kool} wordt gegeven als 0,055 J/(smK) [12]. Dit is een bijzonder lage waarde in vergelijking met die van grafiet, 160 J/(smK), maar desondanks wordt deze waarde gebruikt in de berekeningen.

Verder geldt voor een cilindrische vorm van de adsorber met lengte L

$$A/\Delta x = 2 \pi L \quad (C.7)$$

Aangezien de warmtegeleidingscoëfficiënt van het wandmateriaal zelfs voor glas aanmerkelijk hoger is dan die van de actieve kool en de lucht en de warmteafvoer

buiten de reactor in het algemeen goed is wordt als eerste benadering aangenomen dat de weerstanden tegen warmtetransport in de wand en buiten de adsorber te verwaarlozen zijn. ΔT is dan de waarde van de temperatuurstijging ten opzichte van de uitgangssituatie, zonder adsorptie.

Resultaten

De temperatuurstijging is als volgt te berekenen uit

$$\Delta T = In / [(Uit_i + Uit_{ii} + Uit_{iii})/\Delta T] \quad (C.8)$$

waarin blijkt dat het debiet, de ingangconcentratie en de bedlengte nog als variabelen overblijven als alle andere genoemde gegevens zijn ingevuld. Invullen van typische waarden, $Q = 40 \text{ L/h} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$; $C_o = 2 \text{ g/m}^3$ en $L = 2 \text{ cm} = 0,02 \text{ m}$, levert: $\Delta T = 0,9 \text{ K}$.

Voor de metingen van Wood, $Q = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, vinden we $\Delta T = 1,2 \text{ K}$.

Hierbij zij nogmaals opgemerkt dat de warmtegeleidingscoëfficiënt van de actieve kool wellicht een factor 5 te klein is genomen. Met $\lambda_{\text{kool}} = 0,25 \text{ J/(smK)}$ volgen temperatuurstijgingen van 0,6 en 1 K, respectievelijk.

Deze schatting duidt erop dat voor standaardcondities voor *luchtzuivering* de temperatuurstijging van het koolstofbed te verwaarlozen is. Bij hogere concentraties of debieten, die zich in uitzonderlijke gevallen voor luchtzuivering kunnen voordoen, kunnen wel significante temperatuurstijgingen optreden.

Bijlage D Resultaten van Stöckli [8] vergeleken met voorspellingen

Tabel D.1: Eigenschappen van de door Stöckli toegepaste adsorptieven.

adsorptief		CCl ₄	C ₆ H ₅ Cl
dichtheid	[g/ml]	1,59	1,10
dampspanning	[kPa]	13,34	1,35
β	[-]	1,04	1,19
molgewicht	[g/mol]	153,82	114,56

Tabel D.2: Eigenschappen van de door Stöckli toegepaste actieve koolstoffen.

			PLW ALC 6*16	PICA 16*35
beddichtheid	ρ_b	[g/cm ³]	0,476	0,444
maximum adsorptie-capaciteit	W_o	[cm ³ /g]	0,457	0,626
karakter. adsorptie-energie	E_o	[kJ/mol]	19,43	17,32
bedporositeit	ϵ_b	[m ³ g/m ³ r]	0,41	0,43
gemiddelde deeltjesdiameter	d_p	[mm]	2,4	0,9

Tabel D.3: Experimentele en modelresultaten op PLW-actieve koolstof. Berekende waarden zijn cursief gedrukt. De experimenten zijn bij 295 K uitgevoerd en het doorslagcriterium is 1%. WS = Wood and Stampfer, vergelijking 5; th = correlatie afgeleid in deze studie, vergelijking 6.

adsorptief		CCl ₄			C ₆ H ₅ Cl		
filterbedparameters							
L	[m]	0,015	0,061	0,115	0,015	0,031	0,059
d _b	[m]	0,021	0,015	0,010	0,021	0,015	0,010
m	[g]	10	20	20	10	10	10
u _s	[m/s]	0,011	0,131	0,482	0,011	0,131	0,482
C _o	[g/m3]	16,7	16,7	16,7	2,6	2,5	2,6
adsorptiecapaciteit							
W _e (theorie)	[g/g]	0,580	0,580	0,580	0,450	0,450	0,450
W _e (exp.) [#]	[g/g]	0,561	0,561	0,561	0,460	0,460	0,460
overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt							
k _v (WS)	[1/s]	8,6	75,0	162,6	9,4	81,4	176,6
k _v (th)	[1/s]	4,4	37,6	80,5	4,4	39,2	88,5
voorwaarden							
ReSc	[-]	3,4	39,2	144,5	3,4	39,2	144,5
6,6* <i>u_s</i> /L	[1/s]	5,1	14,1	27,6	5,1	27,8	53,9

[#] gemiddeld uit gravimetrische bepaling na doorslag; standaarddeviatie 0,005 à 0,011 g/g

Tabel D.3: Vervolg.

adsorptief		CCl ₄			C ₆ H ₅ Cl		
doorbraaktijden							
t _b (WS)	[min]	201	109	62	1068	243	140
t _b (th)	[min]	58	92	54	297	158	104
t _b (exp)	[min]	257	78	48	1379	188	121
fout (WS)##	[-]	-22	39	28	-23	29	15
fout (th)##	[-]	-78	18	11	-78	-16	-15

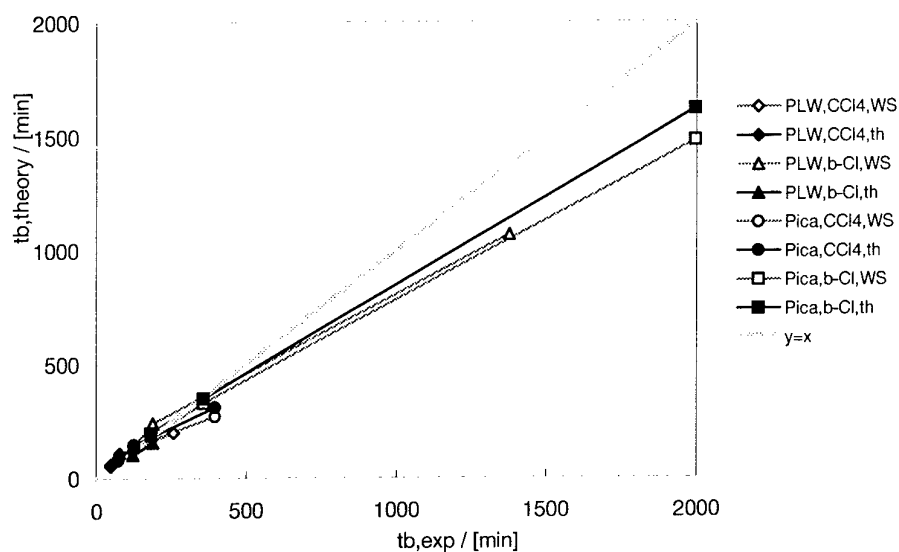
fout: procentuele afwijking van de experimentele waarden ($100 \cdot (t_b - t_b(\text{exp})) / t_b(\text{exp})$)

Tabel D.4: Experimentele en modelresultaten voor Pica-actieve koolstof; berekende waarden zijn cursief gedrukt. De experimenten zijn bij 295 K uitgevoerd en het doorslagcriterium is 1%. WS = Wood and Stampfer, vergelijking 5; th = correlatie afgeleid in deze studie, vergelijking 6.

adsorptief		CCl ₄			C ₆ H ₅ Cl		
filterbedparameters							
L	[m]	0,016	0,066	0,125	0,015	0,031	0,059
d _b	[m]	0,021	0,015	0,010	0,021	0,015	0,010
m	[g]	10	20	20	10	10	10
u _s	[m/s]	0,011	0,131	0,482	0,011	0,131	0,482
C _o	[g/m3]	16,7	16,7	16,7	2,6	2,5	2,6
adsorptiecapaciteit							
W _e (theorie)	[g/g]	0,749	0,749	0,749	0,598	0,598	0,598
W _e (exper.) [#]	[g/g]	0,732	0,732	0,732	0,584	0,584	0,584
overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt							
k _v (WS)	[1/s]	8,6	75,0	162,6	9,4	81,4	176,6
k _v (th)	[1/s]	10,9	95,4	210,4	11,2	100,9	229,7
voorwaarden							
ReSc	[-]	1,3	14,7	54,2	1,3	14,7	54,2
6,6*u _s /L	[1/s]	4,7	13,1	25,4	5,1	27,8	53,9
doorbraaktijden							
t _b (WS)	[min]	272	143	80	1481	331	189
t _b (th)	[min]	308	147	82	1619	350	200
t _b (exp)	[min]	396	126	74	1996	356	182
fout (WS) ^{##}	[-]	-22	39	28	-23	29	15
fout (th) ^{##}	[-]	-81	17	11	-79	-17	-15

gemiddeld uit gravimetrische bepaling na doorslag; standaarddeviatie 0,005 à 0,011 g/g

fout: procentuele afwijking van de experimentele waarden ($100 \cdot (t_b - t_b(\text{exp})) / t_b(\text{exp})$)



Figuur D.1: Vergelijking van experimenteel bepaalde (x-as) met berekende doorbraaktijden, waarbij de adsorptiesnelheidscoëfficiënt is berekend volgens Wood and Stampfer (WS) (witte tekens, grijze lijnen) of de in dit rapport afgeleide correlatie (zwarte tekens, zwarte lijnen). De data gelden voor twee actieve koolstoffen, PLW en Pica, en twee adsorptieven, tetra (CCl₄) en chloorbenzeen (b-Cl).

Bijlage E In vorige projecten verkregen meetresultaten van het TNO-PML

Tabel E.1: Eigenschappen van de gebruikte adsorptieven.

adsorptief		C ₇ H ₈	C ₃ H ₆ O	CCl ₂ F ₂
dichtheid	[g/ml]	0,86	0,78	1,36
dampspanning	[kPa]	3,71	30,8	649
β	[-]	1,194	0,753	0,797
molgewicht	[g/mol]	92,13	58,08	120,91

Tabel E.2: Vergelijking van experimentele en theoretische waarden voor W_e .

nummer meetserie	L [cm]	u _s [cm/s]	C ₀ [g/m ³]	aantal metingen	W _e (exp) [g/g]	W _e (th) [g/g]	fout [%]
Tolueen							
T1.1	4	13	15	2	0,376	0,466	23,9
T1.2	4	6	4,5	4	0,394	0,420	6,5
T1.3	4	6	15	3	0,440	0,466	5,9
T2.1	1	12	2,25	1	0,354	0,388	9,5
T2.2	1,5	12	2,25	1	0,391	0,388	-0,9
T2.3	2,5	12	2,25	1	0,369	0,388	5,0
T2.4	3	12	2,25	1	0,369	0,388	5,0
T3.1	1	12	1,1	1	0,378	0,351	-7,1
T3.2	2	12	1,1	1	0,332	0,351	5,7
T4.1	1,5	12	4,83	1	0,397	0,423	6,6
T4.2	2,5	12	4,83	1	0,407	0,423	4,0
T4.3	3,5	12	4,83	1	0,402	0,423	5,3
T4.4	4	12	4,83	1	0,404	0,423	4,8
T5.1	1	6	2,15	1	0,359	0,385	7,3
T5.2	1,25	6	2,15	1	0,343	0,385	12,3
T5.3	1,75	6	2,15	1	0,341	0,385	13,0
T5.4	2	6	2,15	1	0,363	0,385	6,1
T6.1	1,5	19	2,35	1	0,418	0,390	-6,8
T6.2	2	19	2,35	1	0,400	0,390	-2,6
T6.3	3	19	2,35	1	0,426	0,390	-8,5
T6.4	3,5	19	2,35	1	0,367	0,390	6,2
Aceton							
A1.1	2	6	10,7	4	0,222	0,224	0,9
A1.2	3	6	10,7	4	0,199	0,224	12,5
A1.3	4	6	10,7	4	0,216	0,224	3,9
A2.1	2	12	10,7	2	0,222	0,224	1,1
A2.2	3	12	10,7	2	0,224	0,224	0,2
A2.3	4	12	10,7	3	0,228	0,224	-1,5
A3.1	4	6	5,35	2	0,175	0,174	-0,6
A4.1#	4	6	10,7	3	0,080#		

Voor de meting is de kool geëquilibreerd met 70% water. De ingaande luchtstroom is ook op die relatieve luchtvochtigheid gebracht.

Tabel E.2: Vervolg.

nummer meetserie	L [cm]	u_s [cm/s]	C_o [g/m ³]	aantal metingen	$W_e(\text{exp})$ [g/g]	$W_e(\text{th})$ [g/g]	fout [%]
Freon							
F1	4	12	200	9	0,033	0,017	-49,5

Tabel E.3: Vergelijking van experimentele en theoretische overall adsorptiesnelheidscoëfficiënt (W_S = Wood and Stampfer, vergelijking 5; th = correlatie afgeleid in deze studie, vergelijking 6). De experimentele waarden zijn berekend uit de helling van een Wheeler-plot. De experimenten zijn uitgevoerd bij verschillende ingangconcentraties die vermeld staan in tabel E.1.

nummer meetserie	L [cm]	u_s [cm/s]	$6,6u_s/L$ [1/s]	$k_v(\text{exp})$ [1/s]	$k_v(W_S)$ [1/s]	$k_v(th)$ [1/s]	fout(W_S) [%]	fout(th) [%]
Toluëen								
T1.1	4	12	20	116±5	80	86	-31	-26
T1.2	4	6	10	77±9	46	48	-40	-37
T1.3	4	6	10	67±7	46	48	-31	-28
T2.1	1	12	79	132	80	86	-39	-35
T2.2	1,5	12	53	121	80	86	-34	-29
T2.3	2,5	12	32	120	80	86	-33	-28
T2.4	3	12	26	130	80	86	-38	-34
T3.1	1	12	79	101	80	86	-21	-15
T3.2	2	12	40	131	80	86	-39	-34
T4.1	1,5	12	53	132	80	86	-39	-35
T4.2	2,5	12	32	122	80	86	-34	-29
T4.3	3,5	12	23	108	80	86	-26	-20
T4.4	4	12	20	113	80	86	-29	-24
T5.1	1	6	40	85	46	48	-46	-43
T5.2	1,25	6	32	87	46	48	-47	-44
T5.3	1,75	6	23	85	46	48	-46	-43
T5.4	2	6	20	83	46	48	-45	-42
T6.1	1,5	19	84	165	106	117	-36	-29
T6.2	2	19	63	160	106	117	-34	-27
T6.3	3	19	42	139	106	117	-24	-16
T6.4	3,5	19	36	152	106	117	-30	-23
Aceton								
A1.1	2	6	20	54±11	34	44	-37	-18
A1.2	3	6	13	44±5	34	44	-23	0
A1.3	4	6	10	51±7	34	44	-33	-14
A2.1	2	12	40	67±5	60	74	-10	10
A2.2	3	12	26	67±0	60	74	-10	10
A2.3	4	12	20	68±3	60	74	-12	8
A3.1	4	6	10	49±4	34	44	-31	-10
A4.1 [#]	4	6	10	32±3				
Freon								
F1	4	12	20	35,7±0,7	62	75	74	110

[#] Voor de meting is de kool geëquilibreerd met 70% water. De ingaande luchtstroom is ook op die relatieve luchtvochtigheid gebracht.

Tabel E.4: Vergelijking van experimentele en theoretische doorbraaktijden (WS = Wood and Stampfer, vergelijking 5; th = correlatie afgeleid in deze studie, vergelijking 6). De experimentele waarden zijn berekend uit een Wheeler-plot in het bereik 1-10% doorslag.

nummer meetserie	L [cm]	u_s [cm/s]	C_o [g/m ³]	t_b (exp) [1/s]	t_b (WS) [1/s]	t_b (th) [1/s]	fout(WS) [%]	fout(th) [%]
Tolueen								
T1.1	4	12	15	47	54	55	15	17
T1.2	4	6	4,5	329	335	338	2	3
T1.3	4	6	15	111	111	113	0	1
T2.1	1	12	2,25	47	25	30	-47	-37
T2.2	1,5	12	2,25	90	71	75	-21	-16
T2.3	2,5	12	2,25	169	162	167	-4	-1
T2.4	3	12	2,25	223	208	213	-7	-4
T3.1	1	12	1,1	77	46	55	-40	-29
T3.2	2	12	1,1	250	216	225	-14	-10
T4.1	1,5	12	4,83	47	36	38	-23	-18
T4.2	2,5	12	4,83	98	83	85	-15	-13
T4.3	3,5	12	4,83	131	129	132	-2	1
T4.4	4	12	4,83	168	153	155	-9	-8
T5.1	1	6	2,15	116	69	76	-41	-35
T5.2	1,25	6	2,15	156	117	123	-25	-21
T5.3	1,75	6	2,15	239	213	219	-11	-8
T5.4	2	6	2,15	297	260	267	-12	-10
T6.1	1,5	19	2,35	56	40	44	-29	-21
T6.2	2	19	2,35	82	69	74	-16	-10
T6.3	3	19	2,35	135	128	133	-5	-2
T6.4	3,5	19	2,35	162	158	162	-3	0
Aceton								
A1.1	2	6	10,7	32	26	30	-19	-7
A1.2	3	6	10,7	46	48	52	4	13
A1.3	4	6	10,7	77	70	75	-9	-3
A2.1	2	12	10,7	12	11	14	-8	13
A2.2	3	12	10,7	24	28	25	17	3
A2.3	4	12	10,7	36	34	36	-6	-1
A3.1	4	6	5,35	118	109	116	-8	-2
Freon								
F1	4	12	200	42,2	28	29	-34	-31

Tabel E.5: Eigenschappen van de R1 actieve koolstof.

R1		
beddichtheid	ρ_b [g/cm ³]	0,41
maximum adsorptiecapaciteit	W_o [cm ³ /g]	0,58
karakter. adsorptie-energie	E_o [kJ/mol]	16,4

Bijlage F Verzamelde gegevens van de filtersystemen gebruikt binnen de KL voor collectieve pro- tectiedoeleinden

Onderstaande tabel is nog niet compleet, daar niet alle gegevens voorhanden waren op het moment van schrijven van dit rapport, maar wordt aangevuld in een volgende rapportage.

Tabel F.1: Gegevens van filtersystemen gebruikt binnen de KL voor individuele protectiedoeleinden.

beschermingsmiddel			NBC-kapje	gasmasker C3 (C5 bus)	gasmasker FM12 (AFM 12 bus)	ABEK-filter
onderdeel			Def	Def	Def	KL
leverancier	adsorbens			ASC/T	RG1+TEDA ???	Dräger
	prot.middel				RACAL	Dräger
datum	aanschaf					1992
geometrie	massa (m)	kg		0,127		
	lengte (L)	m				
	breedte (B)	m				
	hoogte (H)	m		0,02		
	diameter (d)	m		0,1106		
	oppervlak (A)	m ²		0,010		
	debiet (Q)	m ³ /s		5,67E-04	5,67E-04	
	lin. snelheid (v)	m/s		0,059		
	dichtheid bed (r _b)	g/cm ³				
	dichtheid deeltje (r _d)	g/cm ³				
	bedporositeit (e)	-	0,45	0,45	0,45	0,45
	kool			ASC/T		
	porievolumen (n ₀)	cm ³ /g		0,351		
adsorbens	E ₀	J/mol		17,4*10 ³		
	deeltjesdiameter (dp)	(mm)		0,8	1	

REPORT DOCUMENTATION PAGE

(MOD-NL)

1. DEFENCE REPORT NO. (MOD-NL) TD97-0005	2. RECIPIENT'S ACCESSION NO.	3. PERFORMING ORGANIZATION REPORT NO. PML 1997-A5
4. PROJECT/TASK/WORK UNIT NO. 211497076	5. CONTRACT NO. A95KL430	6. REPORT DATE June 1997
7. NUMBER OF PAGES 40 (incl. 6 annexes, excl. RDP & distribution list)	8. NUMBER OF REFERENCES 12	9. TYPE OF REPORT AND DATES COVERED Final
10. TITLE AND SUBTITLE Kenmerken van adembeschermingsmiddelen; Deel 1: Eenvoudige correlatie voor schatting van de gebruiksduur (Characteristics of means for respiratory protection. Part 1: Simplified correlation for estimation of the life time)		
11. AUTHOR(S) Dr. E.P.J. Mallens, Dr. A.E. Duisterwinkel and H. Dankers		
12. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES) TNO Prins Maurits Laboratory, P.O. Box 45, 2280 AA Rijswijk, The Netherlands Lange Kleiweg 137, Rijswijk, The Netherlands		
13. SPONSORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES) DMKL/PGU, P.O. Box 90822, 2509 LV The Hague, The Netherlands		
14. SUPPLEMENTARY NOTES The classification designation Ongerubriceerd is equivalent to Unclassified.		
15. ABSTRACT (MAXIMUM 200 WORDS (1044 BYTE)) Aim of this project is to develop a method to determine whether a filter bed of activated carbon can be of use in the protection against components of high volatility under known conditions. In this report the usefulness of a relatively simple method to estimate the life time of a filter bed is discussed. Comparison between the calculated and measured so-called 1% breakthrough time showed that this time interval can be calculated with an accuracy of 15%. This correlation is valid under conditions typical for filter beds used in practice. In case of very volatile components, however, the error in the calculated value of the breakthrough time can increase strongly. Moreover, the correlation is only valid in case both the activated carbon and the air flowing through the filter bed are dry. However, the number of situations in which the breakthrough time can be calculated accurately is too restricted by these boundary conditions. A modification of the correlation presented in this report is possible, but does not show much perspective. Therefore in the continuation of the project a different approach will be applied, based on an advanced adsorption process simulation model, which is currently being developed at TNO-PML.		
16. DESCRIPTORS Filters Activated carbon Life (durability) Adsorption Breakthrough		IDENTIFIERS
17a. SECURITY CLASSIFICATION (OF REPORT) Ongerubriceerd	17b. SECURITY CLASSIFICATION (OF PAGE) Ongerubriceerd	17c. SECURITY CLASSIFICATION (OF ABSTRACT) Ongerubriceerd
18. DISTRIBUTION AVAILABILITY STATEMENT Unlimited Distribution		17d. SECURITY CLASSIFICATION (OF TITLES) Ongerubriceerd

Distributielijst *

- 1*/2* DWOO
- 3 DWOO
- 4 HWO-KL
- 5* HWO-KLu
- 6* HWO-KM
- 7 DMKL/PGU
G.M. Swenker
- 8 Bureau TNO-DO
- 9/11 Bibliotheek KMA
- 12* Lid Instituuts Advies Raad PML
Prof. dr. F.N. Hooge
- 13* Lid Instituuts Advies Raad PML
Prof. dr. U.A. Th. Brinkman
- 14 TNO-PML, Directeur; daarna reserve
- 15 TNO-PML, Directeur Programma; daarna reserve
- 16 TNO-PML, Hoofd Divisie Toxische Stoffen
Dr. ir. J. Medema
- 17/20 TNO-PML Divisie Toxische Stoffen, Groep Adembescherming en Luchtzuivering
Dr. ir. J.J.G.M. van Bokhoven, Dr. ir. E.P.J. Mallens, Dr. ir. A.E. Duisterwinkel en
Ing. H. Dankers
- 21 TNO-PML, Documentatie
- 22 TNO-PML, Archief

* De met een asterisk (*) gemerkte instanties/personen ontvangen uitsluitend de titelpagina, het managementuittreksel, de documentatiepagina en de distributielijst van het rapport.